



**INSTITUTO SUPERIOR DE CIÊNCIAS DA SAÚDE
EGAS MONIZ**

MESTRADO INTEGRADO EM MEDICINA DENTÁRIA

**ESTUDO DAS FORÇAS DE ADESÃO À ZIRCÓNIA SUBMETIDA
A DIFERENTES TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE E
ESTRATÉGIAS ADESIVAS**

Trabalho submetido por:

Ana Catarina Guitana Carracho

Para a obtenção do grau de Mestre em Medicina Dentária

Outubro de 2017



**INSTITUTO SUPERIOR DE CIÊNCIAS DA SAÚDE
EGAS MONIZ**

MESTRADO INTEGRADO EM MEDICINA DENTÁRIA

**ESTUDO DAS FORÇAS DE ADESÃO À ZIRCÓNIA SUBMETIDA
A DIFERENTES TRATAMENTOS DE SUPERFÍCIE E
ESTRATÉGIAS ADESIVAS**

Trabalho submetido por:

Ana Catarina Guitana Carracho

Para a obtenção do grau de Mestre em Medicina Dentária

Trabalho orientado por:

Prof. Doutora Ana Mano Azul

Outubro de 2017

A redacção deste texto não se rege pelo novo acordo ortográfico.

AGRADECIMENTOS

À Professora Doutora Ana Mano Azul, minha orientadora, pela pronta disponibilidade, pelos conselhos e orientação neste trabalho de projecto final, assim como pelos ensinamentos e entusiasmo que sempre me conseguiu transmitir, não só pela área de Dentisteria, mas pela profissão da Medicina Dentária.

Ao Professor Doutor Mário Polido por ter disponibilizado prontamente o laboratório para a realização deste projecto e por toda a simpatia e disponibilidade que sempre me dispensou este ano quando pude acompanhá-lo nas suas aulas de Dentisteria Operatória.

Ao Professor Doutor Luís Proença, não só pelo seu apoio na análise estatística, mas também pela constante disponibilidade e gentileza com que sempre me recebeu.

À técnica de prótese Marta Carnall pela ajuda essencial no desenvolvimento dos espécimes para este estudo. À Carmen, à Vanda e à Mariana pela alegria e incentivo que sempre me transmitiram e pela ajuda sempre que foi necessária.

À Engenheira Isabel Dias Nogueira pela análise realizada no MicroLab - Laboratório de Microscopia Electrónica no Instituto Superior Técnico.

A todos os meus amigos e colegas, especialmente à Rita Afonso, à Rita Almeida e ao João Campos por terem caminhado comigo lado a lado estes cinco anos e por toda a amizade que nunca vou esquecer. Aos meus melhores amigos e amigas de sempre, a companhia no desenvolvimento deste trabalho e o amor e amizade que tanto prezo. Agradeço especialmente ao Ricardo pela ajuda na análise dos dados e por não ter desistido até ter encontrado a solução.

Ao Pedro, por toda a amizade, companheirismo, respeito e afecto.

Finalmente, à minha família, especialmente ao meu irmão Luís e aos meus pais, Fátima e António - as pessoas mais importantes na minha vida.

Ao meu irmão, por toda a amizade, carinho e também incentivo no desenvolvimento deste trabalho, mesmo estando longe. Aos meus pais, pelo exemplo, dedicação e amor incondicional, que têm sido sem dúvida pilares fundamentais na minha formação pessoal e profissional. Agradeço todos os sacrifícios pessoais e profissionais que sempre fizeram para me proporcionar as melhores condições na minha formação.

RESUMO

Objectivo: Avaliar a influência de diferentes tratamentos de superfície e estratégias adesivas na resistência adesiva à microtracção (μ TBS) à zircónia.

Materiais e Métodos: Foram fabricados 360 palitos de Prettau Anterior com as dimensões de 1,3x1,3x6 mm e estes foram distribuídos aleatoriamente em 3 grupos de acordo com o tratamento de superfície: (1) sem tratamento (controlo), (2) jacteamento com óxido de alumínio (Al_2O_3) e (3) jacteamento com óxido de alumínio modificado por sílica (Cojet). Foi efectuada uma nova subdivisão em 3 sub-grupos de acordo com a estratégia adesiva a utilizar: (ZD) Z-Prime Plus/Duolink Universal; (SR) ScotchBond Universal/Relyx Ultimate e (P) Panavia SA Cement Plus. Foram aderidos, dentro de cada grupo, e de acordo com as instruções do fabricante, dois palitos idênticos. Os espécimes foram armazenados em água destilada durante 24h após as quais foram submetidos a um teste de μ TBS. Os dados foram estatisticamente analisados através de uma ANOVA factorial ($p \leq 0.05$) e uma análise de *Weibull*. Foi realizada a classificação do tipo de fractura e análise morfológica e EDS no MEV.

Resultados: Os valores de μ TBS foram significativamente afectados pelo tratamento de superfície e pela interacção entre o tratamento de superfície e a estratégia adesiva ($p \leq 0,05$). A estratégia adesiva não influenciou significativamente os valores de μ TBS ($p \geq 0,05$). Os jacteamentos com Al_2O_3 e Cojet revelaram forças de adesão significativamente mais elevadas que os grupos de controlo sendo que o Al_2O_3 mostrou valores de μ TBS significativamente mais elevados que o Cojet ($p \leq 0,05$). A estratégia SR apresentou resultados significativamente mais baixos em comparação às outras estratégias aquando do tratamento com Al_2O_3 ($p \leq 0,05$).

Conclusão: O pré-tratamento da superfície da zircónia com Al_2O_3 e Cojet aumentou significativamente as forças de adesão à zircónia, sendo que o jacteamento com Al_2O_3 apresentou os melhores resultados. Todas as estratégias revelaram comportamentos semelhantes dentro de cada tratamento excepto a estratégia SR que revelou resultados significativamente mais baixos com o jacteamento com Al_2O_3 .

Palavras-chave: zircónia; adesão; MDP; tratamentos de superfície

ABSTRACT

Objective: Evaluate the influence of different surface treatments and adhesive strategies on the microtensile bond strength (μ TBS) to zirconia.

Materials and Methods: 360 specimens of Prettau Anterior were fabricated through CAD/CAM technology with the dimensions of 1,3x1,3x6 mm and were randomly assigned into 3 groups accordingly with the surface treatment: (1) kept as-sintered (control), (2) sandblasted with oxide aluminum, (3) sandblasted with modified aluminum oxide (Cojet). They were again subdivided in 3 more sub-groups accordingly with the adhesive strategy: (ZD) Z-Prime Plus/Duolink Universal; (SR) ScotchBond Universal/Relyx Ultimate and (P) Panavia SA Cement Plus. Two identically pre-treated zirconia specimens were bonded together, following the fabricants instructions. They were storage in distilled water for 24h and then each specimen was subjected to a μ TBS. The data was statistically analyzed with a factorial ANOVA ($p \leq 0.05$). Failure type analysis was performed as well as a morphological and EDS analysis with SEM.

Results: The μ TBS values were significantly affected by the surface treatment and by the interaction between the surface treatment and the adhesive strategy ($p \leq 0,05$). The type of adhesive strategy did not influence the bond strength values ($p \geq 0,05$). The surface treatments with Al_2O_3 and Cojet showed significantly higher bond strength values compared to the control groups and the Al_2O_3 treated specimens showed higher μ TBS values than Cojet ($p \leq 0,05$). When subjected to pre-treatment with oxide aluminum the SR adhesive strategy presented significantly lower results when compared to other strategies ($p \leq 0,05$).

Conclusion: Both mechanical surface treatments - Al_2O_3 and Cojet -significantly enhanced bond strength between zirconia and resin cements although aluminum oxide showed significantly better results than Cojet. All the adhesive strategies releved similar behaviors within every surface treatments except SR, which revealed significantly lower bond strength values when subjected to Al_2O_3 sandblasting.

Keywords: zirconia, adhesion, MDP; surface treatments

ÍNDICE GERAL

I. INTRODUÇÃO	17
1. ZIRCÓNIA	18
1.1. Zircónia estabilizada por ítria	20
1.1.1. Propriedades	21
1.1.2. Processamento laboratorial	22
1.1.3. Campos de Aplicação.....	22
1.1.4. Vantagens e Desvantagens	23
2. ADESÃO À ZIRCÓNIA	25
2.1. Tratamentos de superfície	26
2.1.1. Técnicas de Adesão Micromecânicas	26
2.1.1.1. Tratamentos Mecânicos	27
2.1.1.2. Tratamentos Químicos	28
2.1.1.3. Tratamentos com Laser	29
2.1.2. Técnicas de Adesão Químicas	30
2.1.2.1. Recobrimento com sílica (<i>Tribochemical silica coating</i> - TSC).....	30
2.1.2.2. Agentes de acoplamento	31
2.2. Cimentação	34
II. OBJECTIVOS E HIPÓTESES DE ESTUDO.....	37
III. MATERIAIS E MÉTODOS.....	39
1. TIPO DE ESTUDO E LOCAL	39
2. MATERIAIS.....	39
3. MÉTODOS	40
3.1 Selecção dos espécimes.....	40
3.2 Preparação dos espécimes	41
3.3 Cimentação dos espécimes.....	47
3.4 Armazenamento dos espécimes.....	47
3.5 Teste de resistência adesiva à microtracção	47
3.6 Classificação do modo de falha	49
3.7 Análise estatística	49
IV. RESULTADOS.....	51
V. DISCUSSÃO	61
VI. CONCLUSÕES	71

VII. BIBLIOGRAFIA.....	74
-------------------------------	-----------

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração esquemática do processo de (a) transformação por tenacificação e (b) fenómeno de degradação a baixa temperatura. Em (b) transformação espontânea num grão da superfície da zircónia, que levou à formação de falhas e concentrações de stresses na área. O aumento de volume da zona transformada levou a falhas extensas e a rugosidade da superfície. (Adaptada de Chevalier, 2006).	20
Figura 2 - Esquematização dos tratamentos de superfície para a zircónia antes da cimentação. (Adaptado de Tzanakakis et al. 2015)	26
Figura 3 - Ilustração esquemática de possíveis interações entre o 10-MDP e a superfície da zircónia. (a) Ponte de hidrogénio entre 10-MDP e zircónia; (b) Ligação iónica entre 10-MDP e zircónia e entre os dois grupos fosfatados do 10-MDP e (c) Ponte de hidrogénio e ligação iónica simultâneas entre 10-MDP e zircónia (Adaptado de Nagaoka et al., 2017).....	32
Figura 4 - Bloco de zircónia pré-sinterizada Prettau Anterior FSZ (Zirkonzahn; Bruneck, Italy): (a) na embalagem original e em (b) o bloco intacto.	40
Figura 5 – Palitos de zircónia sinterizados: (a) os 360 espécimes e (b) dois espécimes, ampliados.	40
Figura 6 – Heavy Milling Unit M5 e forno de sinterização Zirkonofen 600/V3 (Zirkonzahn; Italy).	40
Figura 7 – Protocolo experimental do jacteamto dos espécimes com óxido de alumínio. (a) Verificação da medição dos 10 mm de distância desde o jacto ao espécime; (b) Jacteamto com Al ₂ O ₃ (c) Banho de ultra-sons; (d) Máquina de ultra-sons; (e) Secagem.....	42
Figura 8 – Protocolo experimental do jacteamto dos espécimes com óxido de alumínio modificado por sílica (Cojet, 3M ESPE). (a) Verificação da medição dos 10 mm de distância desde o jacto ao espécime; (b) Jacteamto com Cojet (3M ESPE); (c) Secagem.	42
Figura 9 – Protocolo experimental da aplicação da estratégia adesiva Z-Prime Plus/Duolink Universal (Bisco): (a) Z-Prime Plus e Duolink Universal; (b) Aplicação do primer no microbrush (c) Aplicação na superfície de adesão; (d) Secagem; (e) Colocação do cimento; (f) Cimentação de dois espécimes; (g) Remoção de excessos de cimento; (h) Fotopolimerização.	44

- Figura 10** – Protocolo experimental da aplicação da estratégia adesiva ScotchBond Universal/Relyx Ultimate (3M ESPE): (a) ScotchBond Universal e Relyx Ultimate; (b) Aplicação do adesivo no microbrush (c) Aplicação na superfície de adesão; (d) Secagem; (e) Colocação do cimento; (f) Cimentação de dois espécimes; (g) Remoção de excessos de cimento; (h) Fotopolimerização.45
- Figura 11** – Protocolo experimental da aplicação da estratégia adesiva Panavia SA Cement Plus (Kuraray): (a) Panavia SA Cement Plus; (a) Colocação do cimento; (b) Cimentação de dois espécimes; (c) Remoção de excessos de cimento; (d) Fotopolimerização.....46
- Figura 12** – Exemplo de todos os espécimes de um grupo após cimentação.46
- Figura 13** – Armazenamento dos espécimes na estufa: (a) Espécimes de um grupo armazenados num recipiente; (b) Estufa de incubação (Mettler INE 400).....47
- Figura 14** – (a) Máquina de testes universal Shimadzu Autograph AG-IS) e (b) Palitos colados com cola de cianocrilato nos jigs de Geraldi.48
- Figura 15** – (a) Lupa estereoscópica DFC 290 HD (Leica Microsystems Inc.) (b) Craveira digital (Storm Digital Caliper CDC/N 0-150mm, Pontoglio).....48
- Figura 16** – Fotomicrografias obtidas através do MEV que ilustram a superfície adesiva após fractura de um espécime sem tratamento de superfície e Panavia SA Cement Plus (Kuraray) (espécime do grupo 1P em que todos os espécimes falharam). Falha do tipo **adesiva**. Visão geral dos dois fragmentos após fractura: (a) Cimento de resina cobre maioritariamente a área da superfície adesiva (x45); (b) Superfície adesiva sem vestígios significativos de cimento de resina (x45) (c) Visão aumentada da área do cimento de resina (x200). (C) representa o cimento de resina e (Z) a zircónia.....57
- Figura 17** – Análise química elementar por EDS do espécime referido na Figura 16: (a) Análise no ponto (C) referido na Figura 16a, onde encontramos vestígios de sílica e fillers como o bário, ingredientes presentes no cimento Panavia SA Cement Plus (Kuraray) (Tabela 2); (b) Análise no ponto (Z) referido na Figura 16b, onde encontramos maioritariamente a presença de zircónio, condizente com a composição da zircónia.57
- Figura 18** - Fotomicrografias obtidas através do MEV que ilustram a superfície adesiva após fractura de um espécime tratado com jactamento com óxido de alumínio e ScotchBond Universal/Relyx Ultimate (3M ESPE) (espécime do grupo 2SR). Falha do tipo **coesiva no cimento**. Visão geral dos dois fragmentos

após fractura: (a) Área de adesão encontra-se maioritariamente coberta por cimento (x45); (b) Cimento cobre mais de metade da área de superfície de adesão (x45); (c) Visão aumentada da área de transição entre o cimento e a zircónia (x200). (C) representa o cimento de resina e (Z) a zircónia.58

Figura 19 – Análise química elementar por EDS do espécime referido na Figura 18:

(a) e (b) Análises dos pontos (C) referidos na Figura 18a, onde encontramos vestígios de fillers como a sílica e alumínio, oxigénio e carbono, todos possíveis elementos presentes na composição do Relyx Ultimate (3M ESPE) (Tabela 2); (b) Análise no ponto (Z) referido na Figura 18b, onde encontramos maioritariamente a presença de zircónio, condizente com a composição da zircónia.....58

Figura 20 – Fotomicrografias obtidas através do MEV que ilustram a superfície adesiva após fractura de um espécime tratado com Cojet (3M ESPE) e Z-Prime

Plus/Duolink Universal (Bisco) (espécime do grupo 3ZD). Falha do tipo **mista**. Visão geral dos dois fragmentos após fractura: (a) Cimento cobre cerca de metade da área da superfície de adesão (x45); (b) Cimento cobre a área complementar ao fragmento anterior (x45); (c) Visão aumentada da área de transição entre o cimento e a zircónia (x200). (C) representa o cimento de resina e (Z) a zircónia.59

Figura 21 – Análise química elementar por EDS do espécime referido na Figura 20:

(a) e (b) Análise do ponto (C) referido na Figura 20a, onde encontramos vestígios de fillers como a sílica e alumínio, oxigénio e carbono, todos possíveis elementos presentes na composição do Duolink Universal (Bisco) (Tabela 2); (b) Análise no ponto (Z) referido na Figura 20b, onde encontramos maioritariamente a presença de zircónio, condizente com a composição da zircónia.59

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físicas da alumina, alumina reforçada com zircónia e 3Y-TZP (Adaptada de Anusavice et al., 2013).	21
Tabela 2 - Materiais utilizados no estudo <i>in-vitro</i>	39
Tabela 3 - Divisão dos grupos de acordo com o tratamento de superfície e estratégia adesiva utilizada.	42
Tabela 4 - Protocolos utilizados de acordo com os materiais em estudo.	43
Tabela 5 - Estatística descritiva dos valores de resistência adesiva à microtracção (μ TBS) (MPa): média (\pm desvio padrão), máximo, mínimo, falhas pré-teste (fpt) e número de espécimes (n).	52
Tabela 6 - Análise univariada de variância ANOVA factorial, para análise da significância do tratamento de superfície, estratégia adesiva e sua interacção sobre a resistência adesiva à (μ TBS).	52
Tabela 7 – Análise de <i>Weibull</i> para análise da confiabilidade de cada grupo experimental. Médias com letras diferentes apresentam diferenças estatisticamente significativas.	54

ÍNDICE DE GRÁFICOS

Gráfico A – Estatística descritiva dos valores médios e desvio padrão de resistência adesiva à microtracção (μ TBS) para todos os grupos experimentais. Médias com letras diferentes apresentam diferenças estatisticamente significativas.....	53
Gráfico B – Teste de <i>Tukey</i> referente aos tratamentos de superfície. Valores médios da resistência adesiva à microtracção para cada tratamento. Médias com letras diferentes apresentam diferenças estatisticamente significativas.	53
Gráfico C – Intervalos de confiança a 95% referentes à resistência adesiva à microtracção (μ TBS) para todos os grupos experimentais com o intuito de avaliar as diferenças significativas entre os grupos.	53
Gráfico D – Curvas de probabilidade de fractura cumulativa de <i>Weibull</i> em função da μ TBS, para cada grupo experimental.	54
Gráfico E – Distribuição da frequência dos tipos de falha para cada grupo experimental.. μ	56

LISTA DE ABREVIATURAS

(Acrónimos, siglas, unidades de medida e fórmulas químicas)

μTBS – Resistência adesiva à microtracção

MAD-MAM – *Manual aided design/Manual aided manufacturing* ou Desenho assistido manualmente/Manufacção assistida manualmente

CAD-CAM - *Computer aided design/Computer aided manufacturing* ou Desenho assistido por computador/Manufacção assistida por computador

EDS – Espectroscopia por dispersão de energia raio x

MEV – Microscópio electrónico de varrimento

10-MPD ou **MDP**- 10- metacriloxidildihidrogeno fosfato

ZrO₂ – Zircónia ou Dióxido de zircónio

t→m – Transformação da zircónia na fase tetragonal para a fase monoclinica

PSZ – Zircónia parcialmente estabilizada

TZP - Zircónia tetragonal policristalina ou Policristais de zircónia tetragonal

FSZ - Zircónia totalmente estabilizada

Y-TZP – Zircónia tetragonal policristalina estabilizada com ítria

3Y-TZP – Zircónia estabilizada por 3%mol de ítria

Y-FSZ – Zircónia totalmente estabilizada por ítria

APA – *Airborne particle abrasion* ou jacteamto abrasivo

SIE – *Selective infiltration etching* ou condicionamento infiltrativo selectivo

TSC – *Tribochemical silica coating* ou recobrimento com sílica

3-MPS - 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano

BIS-GMA - bisfenol-A-glicidil dimetacrilato

HEMA - 2-hidroxietil metacrilato

TEGDMA - trietilenoglicol dimetacrilato

-OH – Grupo hidroxilo

Al₂O₃ – Óxido de alumínio

MgO – Óxido de magnésio

Y₂O₃ – Óxido de ítria

CaO – Óxido de cálcio

Ce₂O₃ – Óxido de cério

HCl – Ácido hidroclorídrico

H₃PO₄ – Ácido fosfórico

H₂SO₄ – Ácido sulfúrico

NaOH – Hidróxido de sódio

Fe₂Cl₃ – Cloreto de ferro

Nd:YAG – neodímio: ítrio alumínio granada

CO₂ – dióxido de carbono

Er:YAG – érbio: ítrio alumínio granada

LED – *Light-emitting diode* ou diodo emissor de luz

fpt – falha pré-teste

% - percentagem

mol – unidade base do Sistema Internacional para a quantidade de substância

VHN – *hardness Vickers number* ou número da dureza de Vickers

MPa - Megapascal

GPa - Gigapascal

MPa.m^{1/2} – Unidade de resistência à fractura

10⁻⁶/K – unidade do coeficiente de dilatação térmica linear

W/(m.°K) – Watt por metro-Kelvin; unidade base do Sistema Internacional para a condutividade térmica

N – Newton

Kg - Kilograma

g/cm³ – grama por centímetro cúbico; unidade de densidade

mW/cm² – mili Watt por centímetro quadrado; unidade para a intensidade da luz

°C – grau centígrado

bar – unidade de pressão; equivale a 10⁵ Pa

mm - milímetro

nm – nanómetro

µm – micrómetro

min - minuto

seg - segundo

mm/min – milímetro por minuto

mm² – milímetro quadrado

I. INTRODUÇÃO

As cerâmicas tradicionais, apesar de estéticas, apresentam grandes limitações em termos mecânicos principalmente em relação à sua resistência à flexão (60-70 MPa) e resistência à fratura (Giordano & McLaren, 2010; Miyazaki, Nakamura, Matsumura, Ban, & Kobayashi, 2013). Deste modo, a sua utilização clínica obriga, em casos de restaurações posteriores sujeitas a cargas oclusais, à confecção das chamadas restaurações metalo-cerâmicas que consistem numa infra-estrutura metálica revestida por cerâmica vítrea, que proporciona, devido à introdução do metal, um aumento significativo das propriedades mecânicas e durabilidade das restaurações finais (Giordano & McLaren, 2010; Gracis, Thompson, Ferencz, Silva, & Bonfante, 2016; Miyazaki et al., 2013).

Nos últimos anos, com a crescente procura de restaurações estéticas e preocupações com o biomimetismo, surgiu a necessidade de se desenvolver novas cerâmicas dentárias, livres de metal, mas com alto desempenho mecânico, procurando uma aliança entre as capacidades estéticas das cerâmicas tradicionais e as propriedades mecânicas do metal (Luthra & Kaur, 2016). Estas cerâmicas ficaram conhecidas como cerâmicas de alta resistência (McLaren & Figueira, 2015), ou policristalinas (Gracis et al., 2016), das quais a zircónia é um exemplo a destacar (Xie et al., 2016).

Estas cerâmicas, nomeadamente a zircónia, podem ser utilizadas como núcleo de restaurações, substituindo os núcleos metálicos das restaurações metalo-cerâmicas (Gracis et al., 2016; Kelly & Denry, 2008; McLaren & Whiteman, 2010; Minakuchi, Meerbeek, Inokoshi, & De Munck, 2014; Miyazaki et al., 2013; Rinke & Fischer, 2013) ou, e cada vez mais, como peça única de recobrimento total (Gracis et al., 2016; Minakuchi et al., 2014; Miyazaki et al., 2013; Rinke & Fischer, 2013) permitindo, assim, a confecção de restaurações totalmente cerâmicas, estéticas, com excelente biocompatibilidade, mas com propriedades mecânicas próximas do metal.

No entanto, essas novas propriedades foram conseguidas através da eliminação da sua fase vítrea tornando-as cerâmicas quase inertes e ácido resistentes diminuindo, assim, a sua capacidade de adesão (Gracis et al., 2016; Inokoshi, Kameyama, De Munck, Minakuchi, & Van Meerbeek, 2013; Thompson, Stoner, Piascik, & Smith, 2011).

Apesar de muitos estudos já indicarem a necessidade e eficácia de pré-tratamentos químicos e mecânicos à zircónia (Minakuchi et al., 2014; Ozcan & Bernasconi, 2015;

Thompson et al., 2011) continua a não existir um consenso ou evidências conclusivas sobre qual o protocolo ideal para alcançar uma adesão duradoura à zircónia (Ozcan & Bernasconi, 2015; Papia, Larsson, Du Toit, & Von Steyern, 2014; Thompson et al., 2011; Tzanakakis, Tzoutzas, & Koidis, 2015).

1. ZIRCÓNIA

A zircónia é um biomaterial cerâmico utilizado como tal desde o princípio da década de 70, inicialmente como material protético na área da ortopedia (Abd El-Ghany & Sherief, 2016; Anusavice, Phillips, Shen, & Rawls, 2013).

Com o aumento da procura de restaurações estéticas, livres de metal e totalmente cerâmicas, a sua utilização estendeu-se para a área da Medicina Dentária, tornando-se num dos materiais mais estudados nas últimas décadas devido às suas excelentes propriedades mecânicas, biocompatibilidade e estética adequada (Della Bona, Pecho, & Alessandretti, 2015; Khan, Kheraif, Jamaluddin, Elsharawy, & Divakar, 2017; Zhao, Jian, Wang, & Zhao, 2016).

A **zircónia**, ou dióxido de zircónio (ZrO_2), é um óxido cristalino, branco, que corresponde a uma das duas formas sob as quais podemos encontrar zircónio na natureza (Abd El-Ghany & Sherief, 2016; Anusavice et al., 2013). É quimicamente inerte e altamente resistente à corrosão (Anusavice et al., 2013). É um material cerâmico polimorfo pelo que a sua forma pura, sob pressão atmosférica, pode apresentar três estruturas cristalinas diferentes: (m) monoclinica, a temperaturas abaixo de 1167°C; (t) tetragonal, entre 1167°C e 2367°C (correspondente à fase com melhores propriedades mecânicas) ou (c) cúbica, a temperaturas maiores que 2367°C até o ponto de fusão (Abd El-Ghany & Sherief, 2016; Anusavice et al., 2013; Li, Chow, & Matinlinna, 2014). Isto significa que à temperatura ambiente a zircónia se encontra na fase monoclinica e que com o aumento da temperatura sofre transformações para a fase tetragonal e cúbica e vice-versa. A transformação da fase tetragonal para a fase monoclinica ($t \rightarrow m$) provoca um aumento de volume de 3 a 5% pelo que o aquecimento da zircónia para cocção seguido do seu arrefecimento até à temperatura ambiente provocaria, devido à expansão estrutural, *cracks* em todo o corpo do material e perda das suas propriedades mecânicas, tornando-a inútil para aplicação na área da Medicina Dentária (Abd El-Ghany & Sherief, 2016; Anusavice et

al., 2013; Della Bona et al., 2015; Li et al., 2014; Thompson et al., 2011). Para evitar essa transformação e consequente aumento de volume, pode-se adicionar à zircónia pura óxidos estabilizadores como o óxido de magnésio (MgO), óxido de ítrio (Y₂O₃), óxido de cálcio (CaO) e óxido de cério (Ce₂O₃) que ajudam a estabilizar a fase tetragonal (ou as fases de altas temperaturas) à temperatura ambiente evitando a expansão e formação de falhas (Abd El-Ghany & Sherief, 2016; Anusavice et al., 2013; Della Bona et al., 2015; Li et al., 2014; Thompson et al., 2011). A combinação da zircónia pura com estes óxidos pode formar três grandes grupos de cerâmica à base de zircónia estabilizada: a **zircónia totalmente estabilizada** (*fully stabilized zirconia* ou FSZ); a **zircónia parcialmente estabilizada** (*partially stabilized zirconia* ou PSZ); ou os **policristais de zircónia tetragonal** (*tetragonal zirconia polycrystal* ou TZP) sendo que este último, apesar de também ser uma cerâmica parcialmente estabilizada, distingue-se por apresentar uma microestrutura e estabilizadores diferentes da PSZ (Gracis et al., 2016). A FSZ apresenta-se geralmente numa única fase cúbica (Chevalier, Gremillard, Virkar, & Clarke, 2009); a PSZ trata-se de um material multifásico composto na sua maioria por cristais na fase cúbica e em menor quantidade na fase tetragonal e monoclinica (Chevalier et al., 2009; Piconi & Maccauro, 1999), enquanto a TZP é um material monofásico composto exclusivamente por cristais na fase tetragonal (Chevalier, Gremillard, Virkar, & Clarke, 2009; Li et al., 2014; Thompson et al., 2011). Outra possibilidade de manter a fase tetragonal estabilizada à temperatura ambiente é manter o tamanho dos cristais abaixo do tamanho crítico, uma vez que nessas condições a transformação $t \rightarrow m$ é impossível de ocorrer (Anusavice et al., 2013; Becher & Swain, 1992).

Os tipos de zircónia mais utilizados na área da Medicina Dentária são as PSZ e as TZP uma vez que estas, por apresentarem uma fase tetragonal metaestável (i.e. ainda existe energia suficiente guardada no material para que ocorra a transformação de fase tetragonal em monoclinica, quando sujeita a altas tensões de tracção por estímulos mecânicos) podem sofrer um fenómeno que lhes confere melhoria significativa das propriedades mecânicas denominado *transformation toughening* ou tenacificação por transformação (Figura 1a) (Abd El-Ghany & Sherief, 2016; Della Bona et al., 2015; Li et al., 2014; Piconi & Maccauro, 1999).

Esse processo de transformação ocorre quando tensões suficientemente altas se desenvolvem na estrutura tetragonal formando uma falha e a acumulação de stress na

área promove a transformação local de $t \rightarrow m$ provocando o aumento de volume já descrito. Este, por sua vez, promove um conjunto de forças compressivas, contrárias às forças de tensão que provocaram a falha, impedindo a propagação da mesma, tornando-se neste caso, num fenómeno benéfico para a constituição do material (Figura 1a) (Abd El-Ghany & Sherief, 2016; Anusavice et al., 2013; Della Bona et al., 2015; Li et al., 2014; Thompson et al., 2011). Por outras palavras, o aumento de volume promove o encerramento da falha dissipando a energia acumulada, conferindo à zircónia excelentes propriedades mecânicas e resistência à fractura (Della Bona et al., 2015). De notar que este fenómeno apenas inibe a propagação da falha e que sob suficiente stress, a zircónia poderá falhar (Anusavice et al., 2013; Li et al., 2014).

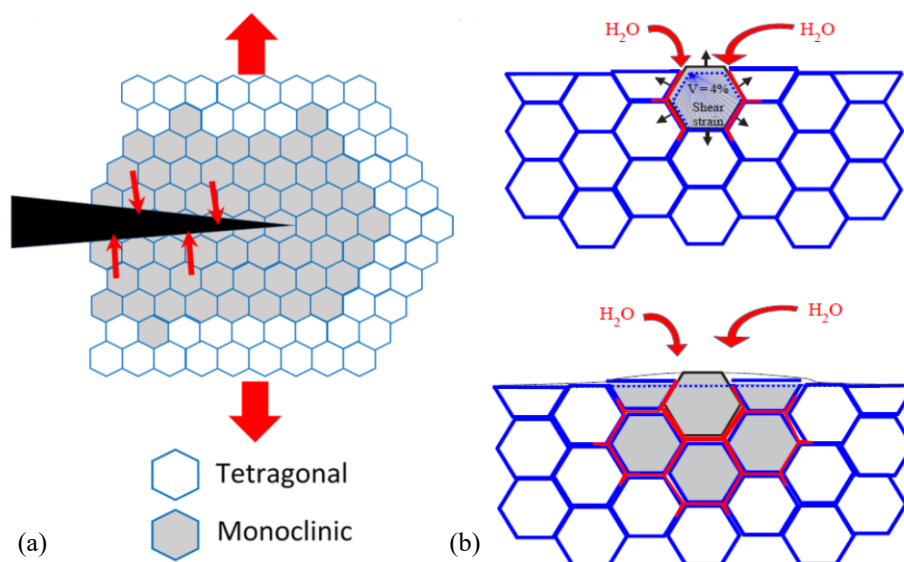


Figura 1 - Ilustração esquemática do processo de (a) transformação por tenacificação e (b) fenómeno de degradação a baixa temperatura. Em (b) transformação espontânea num grão da superfície da zircónia, que levou à formação de falhas e concentrações de stresses na área. O aumento de volume da zona transformada levou a falhas extensas e a rugosidade da superfície. (Adaptada de Chevalier, 2006).

1.1. Zircónia estabilizada por ítria

O estabilizador mais comumente utilizado na área da Medicina Dentária é o óxido de ítrio ou ítria (Y_2O_3) (Anusavice et al., 2013; Della Bona et al., 2015). A adição deste composto em quantidades de 3-5% mol resulta num núcleo cerâmico estabilizado conhecido como zircónia estabilizada por ítria ou policristais de zircónia tetragonal estabilizada por ítria (Y-TZP) (Anusavice et al., 2013; Li et al., 2014) – o mais utilizado em Medicina Dentária - enquanto a adição em quantidades superiores a 8% mol origina uma zircónia totalmente estabilizada por ítria (Y-FSZ) (Elsaka, 2016; Sulaiman, Abdulmajeed, Donovan, Vallittu, et al., 2015).

1.1.1. Propriedades

A Y-TZP, uma vez que apresenta uma quantidade significativa de fase tetragonal metaestável, apresenta excelentes propriedades mecânicas (resistência à flexão 900-1200 MPa) e resistência à fractura (9-10 MPa) conferidas pelo processo de *transformation toughening* (Li et al., 2014). É ainda de referir que as propriedades mecânicas desta zircónia também se encontram directamente relacionadas com o tamanho do seu grão. Y-TZP com grãos acima do tamanho crítico podem sofrer transformação espontânea de $t \rightarrow m$ ($< 1 \mu\text{m}$ há uma menor taxa de transformação) enquanto abaixo do tamanho crítico de $\sim 0,2 \mu\text{m}$ a transformação não é possível (Ruiz & Readey, 1996). Na Tabela 1 é possível ver algumas das suas principais propriedades mecânicas resumidas e a comparação com outros tipos de cerâmica. Trata-se de um material quase inerte e resistente a corrosão (Thompson et al., 2011).

Tabela 1 - Propriedades físicas da alumina, alumina reforçada com zircónia e 3Y-TZP (Adaptada de Anusavice et al., 2013).

Propriedade	Principal forma cristalina		
	Alumina	Alumina Reforçada com Zircónia	Zircónia (Y-TZP)
Densidade (g/cm^3)	3,95	4,10	6,07
Dureza de Vickers (VHN)	1175 (11 GPa)	1750 (17,2 GPa)	1300 (12,8 GPa)
Resistência flexural (MPa)	330	760	≥ 900
Tamanho médio do grão (μm)	1-5	1,5	$\leq 0,5$
Módulo de elasticidade (GPa)	300	310	200
Coefficiente de Poisson	0,25	0,26	0,30
Tenacidade à fractura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	3,5	5-7	9-13
Coefficiente de expansão ($10^{-6}/\text{K}$)	8,1	8,1	10,3
Condutividade térmica ($\text{W/m}\cdot^\circ\text{K}$)	24	21	2,5-2,8

1.1.2. Processamento laboratorial

O processamento laboratorial da zircónia pode ser realizado através de dois sistemas diferentes, o MAD-MAM (*manual-aided design and manual-aided milling*) ou o CAD-CAM (*computer-aided design and computer-aided manufacturing*) (Denry & Kelly, 2008). Contudo, o último sistema é o mais utilizado operando a partir de dados obtidos através de um *scan* de uma preparação dentária, torquel ou padrão de resina, após o qual a restauração ou infra-estrutura é desenhada com o auxílio de um *software* adequado e posteriormente fresada a partir de blocos pré-fabricados. O processo de fresagem também pode ser realizado de duas maneiras diferentes: através de *soft machining* – que consiste na fresagem de blocos pré-sinterizados – ou *hard machining* – que consiste na fresagem de blocos já sinterizados (Abd El-Ghany & Sherief, 2016; Della Bona et al., 2015). Restaurações realizadas através de *soft machining* são sinterizadas após a fresagem de modo a prevenir a transformação $t \rightarrow m$ produzindo uma restauração final livre de fase monoclinica (desde que não sejam necessários ajustes ou jactamento) (Corazza, De Castro, Feitosa, Kimpara, & Della Bona, 2015). A sinterização leva a um processo de ‘encolhimento’ (~20%) mas este é compensado pelo próprio sistema CAD durante o *design* da peça (Della Bona et al., 2015; Denry & Kelly, 2008). As temperaturas de sinterização da 3Y-TZP variam entre 1350°C e 1550°C (Abd El-Ghany & Sherief, 2016). Restaurações realizadas através de *hard machining*, por outro lado, devido ao desgaste provocado pelos instrumentos mecânicos na zircónia já sinterizada – logo, mais dura - contêm uma quantidade significativa de fase monoclinica pelo que estão associadas a uma menor fiabilidade mecânica (Corazza et al., 2015), a falhas na superfície e a uma maior susceptibilidade à degradação a baixa temperatura (Denry & Kelly, 2008).

1.1.3. Campos de Aplicação

Y-TZP apresenta uma grande variedade de aplicações clínicas como brackets para ortodontia (Springate & Winchester, 1991), próteses fixas parciais convencionais e adesivas incluindo coroas de recobrimento total (McLaren & Figueira, 2015; Minakuchi et al., 2014; Ozcan & Bernasconi, 2015), postes para endodontia, implantes e pilares de implantes (Ozcan & Bernasconi, 2015).

1.1.4. Vantagens e Desvantagens

Apesar da confirmada biocompatibilidade, reduzida adesão bacteriana, potencial estético e excelentes propriedades mecânicas (Abd El-Ghany & Sherief, 2016) a zircónia também pode apresentar algumas limitações nomeadamente o fenómeno de degradação a baixa temperatura; o *chipping* da cerâmica de revestimento quando utilizada como núcleo; questões estéticas relacionadas com a opacidade; necessidade de ajustes ou polimento *in office* e desgaste dos antagonistas (em cerâmica ou esmalte) e, principalmente, a adesão, sendo que todas essas questões já se encontram a ser estudadas e já existem soluções desenvolvidas para as combater.

O fenómeno de degradação a baixa temperatura resulta da transformação progressiva e espontânea da fase tetragonal metaestável para monoclinica na presença de água ou ambiente húmido a temperaturas relativamente baixas (150-400°C) fragilizando, assim, o material (Anusavice et al., 2013; Li et al., 2014; Piconi & Maccauro, 1999). A transformação começa em grãos isolados na superfície da zircónia e o stress que o aumento de volume provoca nos grãos vizinhos provoca o aparecimento de microfendas que, ao permitirem a entrada da água, promovem a propagação do fenómeno, (Anusavice et al., 2013; Miyazaki et al., 2013) resultando numa diminuição da força da zircónia (Figura 1b, página 20) (Li et al., 2014). Ao contrário do fenómeno de tenacificação por transformação que, se controlado, se pode mostrar benéfico para o material, a transformação espontânea de $t \rightarrow m$, sem a existência prévia de uma falha que possa compensar o aumento de volume, revela-se um fenómeno prejudicial para o material (Figura 1, página 20). A severidade do processo depende de zircónia para zircónia e está directamente relacionada com factores como a concentração e distribuição do estabilizador utilizado, o tamanho do grão, presença de stresses residuais (Lughi & Sergo, 2010; Piconi & Maccauro, 1999) e o seu modo de processamento (Denry & Kelly, 2008). Todavia, a perspectiva a longo prazo deste problema de ‘envelhecimento’ ainda não é conhecida nem foi estabelecida uma relação directa com o falhanço clínico da zircónia em Medicina Dentária (Della Bona et al., 2015; Miyazaki et al., 2013).

Em termos estéticos, apesar de ainda se associar à zircónia algumas insuficiências relacionadas com a sua cor branca e opacidade, (Abd El-Ghany & Sherief, 2016; Della Bona et al., 2015) já foram desenvolvidas várias estratégias para compensar essa

desvantagem. Foram desenvolvidas tintas para colorir zircónia, zircónias com diferentes cores (Abd El-Ghany & Sherief, 2016) e, principalmente, nos últimos anos, têm vindo a ser desenvolvidas cerâmicas à base de zircónia com maior translucidez como a Prettau Anterior FSZ (PA, Zirkonzahn; Bruneck, Italy) (Sulaiman, Abdulmajeed, Donovan, Ritter, et al., 2015) que conferem uma estética superior, estendendo a sua indicação preferencialmente para peças monolíticas anteriores (Shahmiri, Standard, Hart, & Sorrell, 2017). Estas cerâmicas são geralmente FSZ, estabilizadas na fase cúbica (Sulaiman et al., 2015a) revelando-se, contudo, uma solução de compromisso, e não uma solução ideal (Shahmiri et al., 2017). Apesar de possuírem melhores propriedades ópticas do que a 3Y-TZP, uma vez que não possuem fase tetragonal metaestável, o fenómeno de *transformation toughening* não pode existir, tornando-as zircónias com piores propriedades mecânicas (Sulaiman et al., 2015a).

A necessidade de ajustes ou polimento da peça de zircónia também pode revelar uma potencial desvantagem do material. Apesar do ajuste de superfície, se controlado, poder provocar um aumento de resistência pelo fenómeno de *transformation toughening*, a maioria dos fabricantes não aconselha a realização de ajustes excessivos ou jacteamto uma vez que desgaste excessivo pode provocar falhas que podem colocar a performance a longo prazo em detrimento eliminando qualquer vantagem da tenacificação (Abd El-Ghany & Sherief, 2016; Anusavice et al., 2013). Desgaste excessivo pode ainda destruir o polimento da zircónia tornando a sua superfície rugosa e susceptível de promover desgaste deletério dos antagonistas. A zircónia polida não apresenta desgaste com relevância clínica (Miyazaki et al., 2013).

Uma vez que as cerâmicas à base de zircónia se apresentam como cerâmicas sem fase vítrea, ou sem conteúdo de sílica, com alto conteúdo de fase cristalina, a sua adesão a cimentos resinosos é fraca (Al-Harbi, Ayad, Khan, Mahrous, & Morgano, 2015; Lopes, Spohr, & De Souza, 2016). A inexistência de sílica provoca não só uma resistência ao tratamento com ácidos – o que impede a formação de microporosidades necessárias à adesão micromecânica - como impede a ligação química aos agentes de ligação e consequentemente aos cimentos de resina. Ao longo dos últimos anos, têm vindo a ser desenvolvidas várias estratégias para contornar esse problema, descritas em detalhe no capítulo seguinte.

2. ADESÃO À ZIRCÓNIA

A adesão, em conjunto com a força e resistência do material restaurador, é hoje um dos factores mais importantes para o sucesso clínico a longo prazo das restaurações (Ozcan & Bernasconi, 2015). Os avanços que ocorreram na área da adesão, permitiram que as restaurações adesivas fizessem parte integrante da dentisteria minimamente invasiva, principalmente em situações onde a retenção não existe, ou não é favorável (Ozcan & Bernasconi, 2015).

O tratamento de superfície com soluções ácidas de ácido hidrofúorídrico seguido da utilização de silanos, é um método bem estabelecido para alcançar a adesão em cerâmicas à base de sílica (Ozcan & Bernasconi, 2015). No caso das cerâmicas de alta resistência, como a zircónia, o seu carácter inerte, consequência do seu alto conteúdo cristalino, faz com que o tratamento com soluções acídicas ou a silanização não produzam efeitos significativos, revelando resultados negativos na adesão com cimentos à base de resina tornando este tipo de adesão um desafio para os investigadores (El-Korashy & El-Refai, 2014; Inokoshi et al., 2013; Ozcan & Bernasconi, 2015).

De modo a melhorar essa adesão, vários tratamentos de superfície físicos e químicos têm vindo a ser estudados e propostos (Inokoshi, Poitevin, De Munck, Minakuchi, & Van Meerbeek, 2014; Ozcan & Bernasconi, 2015) sendo que a sua utilização individual ou combinada é considerada uma necessidade para a formação de uma adesão duradoura (Chen, Kleverlaan, & Feilzer, 2012). Estes tratamentos têm como objectivo promover uma adesão química e/ou micromecânica, ambas necessárias para uma boa adesão à zircónia (Khan et al., 2017; Luthra & Kaur, 2016; Zakir et al., 2016).

A chave do sucesso para uma boa adesão envolve vários factores como a morfologia da superfície do aderente (que está relacionada com a sua área de superfície e molhabilidade), uma superfícies de adesão limpas de contaminantes, uma alta energia de superfície e viscosidade do adesivo todos pontos a ter em atenção na análise de diferentes estratégias adesivas à zircónia (Della Bona et al., 2015).

2.1. Tratamentos de superfície

Tzanakakis et al. (2015) sugere que se distingam os tratamentos de superfície segundo a sua capacidade de promover adesão micromecânica ou química, classificando-os segundo o esquema presente na Figura 2.

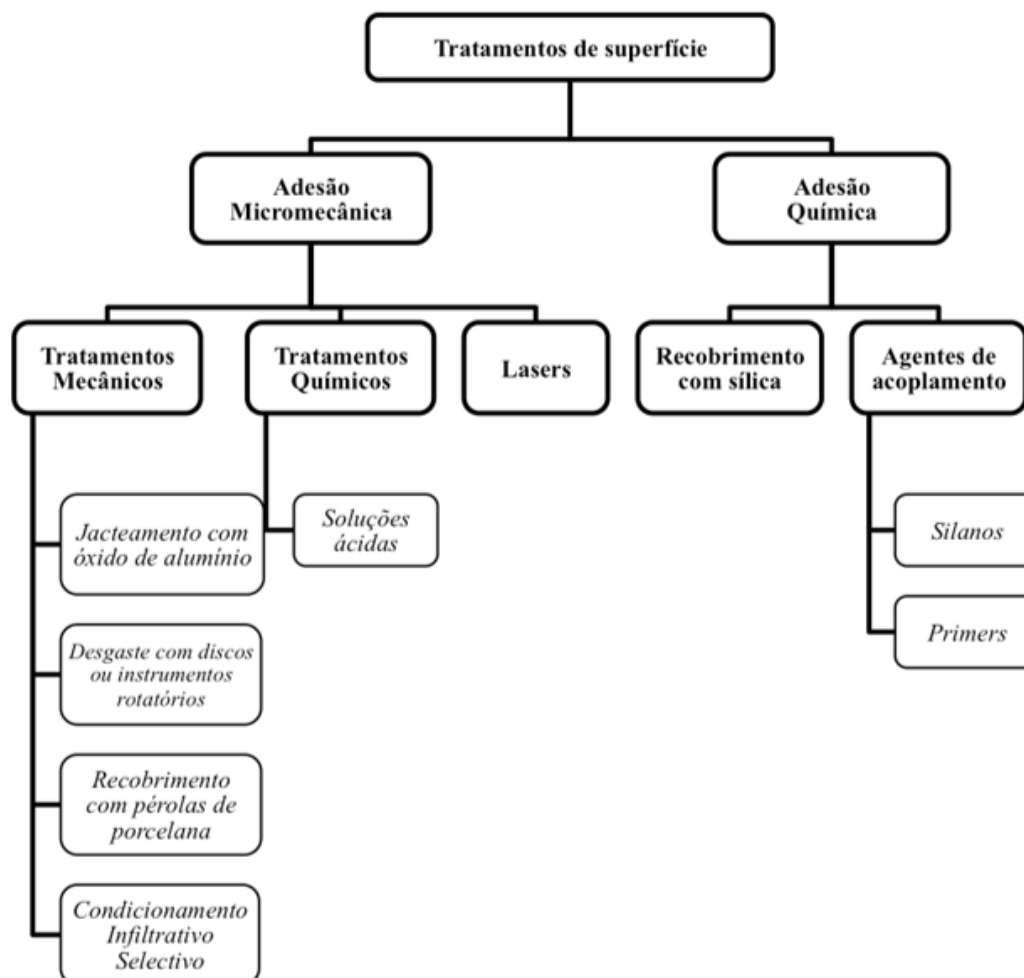


Figura 2 - Esquematisação dos tratamentos de superfície para a zircônia antes da cimentação. (Adaptado de Tzanakakis et al. 2015)

2.1.1. Técnicas de Adesão Micromecânicas

A adesão mecânica (retenção) é estabelecida quando o material é sujeito a alterações na sua superfície que aumentam a sua rugosidade permitindo a formação de macro ou micro-porosidades. Estas permitem a formação de *interlocking* micromecânico, que aumenta a retenção e forma uma adesão duradoura (Zakir et al., 2016).

2.1.1.1. Tratamentos Mecânicos

i) Jacto de ar abrasivo (*Airborne particle abrasion* ou APA)

Consiste no jactamento da superfície com partículas abrasivas de óxido de alumínio. A sua utilização resulta não só num aumento da rugosidade da superfície (El-Korashy & El-Refai, 2014; Perdigão, Fernandes, Pinto, & Oliveira, 2013) - que consequentemente aumenta a área de superfície de adesão, melhora a molhabilidade do adesivo e aumenta o potencial para microretenções mecânicas – como promove a limpeza do material, eliminando camadas contaminadas (Bock & Ozcan, 2015; Gomes, Castillo-Oyague, Lynch, Montero, & Albaladejo, 2013). Tudo isso promove uma melhoria da adesão micromecânica, aumentando a capacidade de adesão da zircónia (Özcan & Vallittu, 2003).

Geralmente o jactamento pode ser feito com partículas entre 50 μm e 110 μm (Luthra & Kaur, 2016) a uma pressão de aproximadamente 0,3 MPa (3 bar) (Re, Augusti, Augusti, & Giovannetti, 2012) e a uma distância de 10-25 mm entre 13-20 seg (Luthra & Kaur, 2016).

Contudo, estudos têm revelado preocupações relacionadas com a formação de falhas promovidas pelo jactamento (Lüthy, Loeffel, & Hammerle, 2006), pelo que estudos com pressões de jactamento mais baixas têm vindo a ser realizados (Attia, Lehmann, & Kern, 2011; Denry & Kelly, 2008). Jactamento suave (como o referido anteriormente) pode ser benéfico para a adesão, enquanto um jactamento severo (250 μm e 0,4 MPa) pode induzir danos extensos (Chintapalli, Marro, Jimenez-Pique, & Anglada, 2013). É um dos tratamentos de superfície mais estudados e que apresenta uma maior facilidade de utilização – sendo considerado um método de referência na maioria dos protocolos de investigação (Tzanakakis et al., 2015).

ii) Desgaste com discos ou instrumentos rotatórios

Outra tentativa para aumentar a rugosidade da zircónia envolve desgaste com discos ou instrumentos rotatórios, sendo que a dureza elevada do material exige que o desgaste ocorra com instrumentos rotatórios de diamante (120-200 μm) (Ohkuma, Kazama, & Ogura, 2011). A principal desvantagem é a possível criação de microfendas (Tzanakakis et al., 2015) sendo que estudos realizados em três tipos de zircónia, com uma granulação mais segura (mais baixa) só provocou um aumento de rugosidade significativo numa delas (Karakoca & Yilmaz, 2009).

iii) Recobrimento com pérolas de porcelana com baixa temperatura de fusão

Esta técnica, que consiste na deposição de micropérolas de porcelana na superfície da zircónia, também já demonstrou a sua capacidade para promover o aumento das forças de adesão deste material (Derand, Molin, & Kvam, 2005; Kitayama et al., 2009). As micropérolas, após cocção no forno, formam um filme de vidro que não só aumenta a rugosidade da superfície da zircónia – o que aumenta a microretenção do material - como permitem um aumento da sua capacidade de adesão química devido à sua composição rica em sílica (Thompson et al., 2011).

iv) Condicionamento infiltrativo selectivo (*Selective infiltration etching* ou SIE)

Trata-se de uma técnica nova, que consiste na infiltração de um material vítreo entre os grãos de zircónia quando aquecido acima da temperatura de fusão do vidro. Após infiltração, o infiltrante é lavado com uma solução ácida, deixando exposto um conjunto de nanoporosidades inter-grãos, capazes de promover retenção nanomecânica (Aboushelib, Kleverlaan, & Feilzer, 2007). Os cimentos ou adesivos à base de resina infiltram-se nas nanoporosidades e, após polimerização, ficam retidos mecanicamente (Khan et al., 2017).

Estudos demonstram que esta técnica pode apresentar maiores forças de adesão do que o tratamento com APA (Aboushelib et al., 2007; Casucci et al., 2011; Jiang, Chen, & Lv, 2014) revelando ser um tratamento promissor, que poderá ser utilizado com frequência no laboratório (Khan et al., 2017).

2.1.1.2. Tratamentos Químicos

i) Soluções ácidas

Como referido anteriormente, a utilização de ácido hidrofúorídrico como tratamento de superfície em cerâmicas vítreas é um procedimento amplamente aceite, devido à sua capacidade de dissolver os componentes vítreos (a fase composta por sílica) da cerâmica, formar microretenções e, assim, aumentar as forças de adesão (Attia et al., 2011; Lin, Shinya, Gomi, & Shinya, 2010; Çağrı Ural, Külünk, Külünk, Kurt, & Baba, 2011). No caso da zircónia, uma vez que esta não apresenta conteúdo de sílica, o ácido hidrofúorídrico é ineficiente como método de promoção de adesão micromecânica (Chen et al., 2012; Gomes et al., 2013; Özcan & Vallittu, 2003).

Outras soluções acídicas já foram estudadas como soluções de HCl, de H₃PO₄, de H₂SO₄ ou NaOH (Tzanakakis et al., 2015) sendo que estudos publicados com soluções

de HCl e Fe₂Cl₃ durante 30m (Casucci et al., 2011) ou H₂SO₄ com peróxido de hidrogénio (Lohbauer, Zipperle, Rischka, Petschelt, & Müller, 2008) parecem ter apresentado um efeito positivo nas forças de adesão. Recentemente, investigadores têm estudado uma nova técnica chamada *hot etching* que consiste na utilização de uma solução resultante de uma combinação de ácidos corrosivos, anteriormente utilizada em metais (El-Korashy & El-Refai, 2014; Khan et al., 2017). Esta técnica altera a morfologia da superfície, aumentando a retenção micromecânica (El-Korashy & El-Refai, 2014) e, conseqüentemente, as forças de adesão (Jiang et al., 2014; Xie, Chen, Dai, Chen, & Zhang, 2013). De notar que o estudo de El-Korashy & El-Refai et al. (2014) concluiu que, contrariamente as suposições feitas por Casucci et al. (2011), apesar do tratamento aumentar significativamente a rugosidade da superfície, a topografia de superfície criada não foi favorável à adesão.

2.1.1.3. Tratamentos com Laser

A utilização de *lasers* na área da Medicina e da Medicina Dentária já se encontra bem estabelecida (Khan et al., 2017) sendo que a sua utilização como promotores da capacidade de adesão da zircónia tem vindo a ser estudada nos últimos anos.

Estes actuam na superfície da zircónia através da criação de rupturas na sua superfície, criando microrretenções. A energia do *laser* é absorvida pela cerâmica e transformada num processo de indução de calor capaz de provocar as rupturas (Khan et al., 2017). A potência e a energia parecem estar directamente relacionadas com os resultados (Çağrı Ural, Kalyoncuoğlu, & Balkaya, 2012).

De um modo geral, os *lasers* estudados – Nd:YAG, CO₂ e Er:YAG – parecem provocar um aumento da rugosidade de superfície da zircónia sendo que, apesar de aparentarem mostrar efeitos positivos nas forças de adesão, o Nd:YAG provoca uma mancha prateada e um grande aumento da fase monoclinica (Usumez et al., 2013); o de CO₂ parece provocar microfendas na superfície (Paranhos, Burnett, & Magne, 2011) enquanto o *laser* Er:YAG parece provocar mudanças estruturais na superfície da zircónia que podem influenciar negativamente a adesão (A. N. Cavalcanti et al., 2009; Erdem, Akar, Erdem, & Kose, 2014). Alguns autores consideram o Er:YAG pode uma alternativa ao APA a 110 µm (Demir, Subaşı, & Ozturk, 2012) sendo que outros estudos, incluindo estudos mais recentes, indicam o contrário (A. Cavalcanti et al., 2009; Gomes et al., 2013).

2.1.2. Técnicas de Adesão Químicas

A adesão química envolve a alteração química da superfície adesiva. Geralmente envolve duas superfícies dissimilares que são unidas através de um material quimicamente activo com afinidade para as duas substâncias. A adesão química é geralmente alcançada com a ajuda de agentes de acoplamento ou *primers* (Zakir et al., 2016).

2.1.2.1. Recobrimento com sílica (*Tribochemical silica coating* - TSC)

É uma das técnicas mais utilizadas para o aumento das forças adesivas entre zircónia e cimentos de resina (Khan et al., 2017). Consiste no jacteamento da superfície da zircónia com partículas de óxido de alumínio revestidas por sílica (El-Korashy & El-Refai, 2014). A pressão e o aumento de temperatura provocado pelo jacteamento faz com que a camada de sílica que reveste as partículas fique impregnada na zircónia, conferindo-lhe a reactividade que antes não possuía (Inokoshi et al., 2013; Subaşı & Inan, 2014), ao mesmo tempo que aumenta a rugosidade da superfície (Luthra & Kaur, 2016). Assim, promove a adesão micromecânica ao mesmo tempo que potencia a reactividade do material (Luthra & Kaur, 2016).

Contudo a sua utilização isolada ainda apresenta uma eficácia questionável, principalmente a longo prazo (Khan et al., 2017; Magne, Paranhos, & Burnett, 2010; Mahmoodi, Hooshmand, Heidari, & Khoshro, 2016). Apesar de alguns estudos indicarem forças de adesão iniciais elevadas (Wenyong, Houcai, Chen, Haifeng, & Feimin, 2013), outros recomendam a combinação do tratamento mecânico – recobrimento com sílica – com um tratamento químico – como um silano (Attia & Kern, 2011; Inokoshi et al., 2013). A utilização de um agente de acoplamento silano é considerada essencial pois é este que promove a ligação química entre a sílica e os cimentos de resina (Inokoshi et al., 2013; Subaşı & Inan, 2014). Assim, a maioria dos investigadores considera a utilização do jacteamento isolado um método questionável para uma adesão duradoura (Magne, Paranhos, & Burnett, 2010; Mahmoodi, Hooshmand, Heidari, & Khoshro, 2016).

Estudos demonstraram que a silanização após TSC apresentou melhores resultados do que o APA sozinho (Lüthy et al., 2006; Özcan & Vallittu, 2003).

Exemplos de sistemas que envolvam este tipo de tratamento incluem os sistemas Rocatec (3M ESPE, Seefeld, Alemanha) ou Cojet (3M ESPE, Seefeld, Alemanha).

2.1.2.2. Agentes de acoplamento

i) Silanos

Os silanos são substâncias que funcionam como agentes de união entre matéria orgânica e inorgânica, como os metacrilatos das resinas e a sílica, respectivamente. O mecanismo de acção segundo o qual os silanos se unem a estas duas vertentes consiste, sucintamente, no caso na zircónia, na formação de ligações Si-O-Zr quando presente um ambiente húmido ou água (Skovgaard, Almdal, & Van Lelieveld, 2011). No entanto, devido à fraca concentração de grupos OH na superfície da zircónia (Caravaca et al., 2016), esta ligação não apresenta forças de adesão consideradas suficientes (Mahmoodi, Hooshmand, Heidari, & Khoshro, 2016) pelo que a silicatização se mostra uma opção viável. O silano, como molécula bifuncional, permite a ligação (iónica) à sílica depositada na zircónia (chamada de ligação siloxano) – através do seu grupo inorgânico – e a ligação (covalente) aos metacrilatos do cimento de resina – através do seu grupo orgânico - produzindo ligações químicas fortes entre cerâmica e compósito (Román-Rodríguez et al., 2013; .

Em geral, os silanos diminuem a tensão de superfície e aumentam a molhabilidade da superfície inorgânica (Thompson, Stoner, Piascik, & Smith, 2011; Çağrı Ural, Külünk, Külünk, Kurt, & Baba, 2011) permitindo um melhor escoamento do cimento e parecem aumentar, para além da adesão química, a microretenção mecânica dos cimentos de resina com baixa viscosidade (Thompson et al., 2011; Çağrı Ural et al., 2011). Podem ser utilizados sozinhos ou em combinação com outros tratamentos de superfície (Aboushelib et al., 2007; Derand et al., 2005), sendo que muitos estudos consideram que a sua utilização isolada não facilita a formação de uma adesão forte entre zircónia e cimento de resina (Zakir et al., 2016). A utilização de TSC como pré-tratamento antes da silanização é aconselhada (Attia & Kern, 2011; Inokoshi et al., 2013).

O silano mais utilizado em Medicina Dentária e particularmente na adesão à zircónia é o 3-metacriloxipropiltrimetoxisilano (3-MPS) .

Alguns dos problemas que este tratamento pode apresentar são a necessidade da zircónia apresentar a superfície recoberta por sílica (Derand et al., 2005); uma espessura excessiva do silano (40nm) poder comprometer os seus efeitos benéficos uma vez que as camadas mais exteriores não estariam ligadas quimicamente à

cerâmica (Luthra & Kaur, 2016), e a degradação hidrolítica das ligações ao longo do tempo em ambiente oral (Aboushelib, Kleverlaan, & Feilzer, 2007; Blatz, Sadan, & Kern, 2003). Este último problema pode tentar ser resolvido com a combinação com outros tratamentos de superfície ou a utilização de outros grupos funcionais nos silanos (Zakir et al., 2016).

ii) *Primers de zircónia*

A eficácia clínica de *primers* que contenham monómeros fosfatados, nomeadamente o 10- metacriloxidildihidrogeno fosfato (10-MDP), tem vindo a ser estudada (Inokoshi et al., 2013) devido ao seu potencial de ligação química à zircónia (Nagaoka et al., 2017). Esta capacidade de união à zircónia elimina uma das grandes desvantagens deste material no que toca à adesão – a inexistência de fase vítrea (sílica) – que dificultava a ligação química ao material.

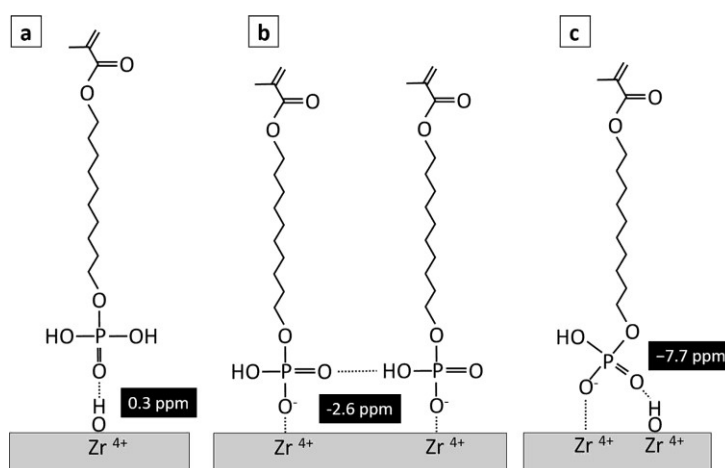


Figura 3 - Ilustração esquemática de possíveis interações entre o 10-MDP e a superfície da zircónia. (a) Ponte de hidrogénio entre 10-MDP e zircónia; (b) Ligação iónica entre 10-MDP e zircónia e entre os dois grupos fosfatados do 10-MDP e (c) Ponte de hidrogénio e ligação iónica simultâneas entre 10-MDP e zircónia (Adaptado de Nagaoka et al., 2017).

Tal como os silanos, o 10-MDP trata-se de uma molécula bifuncional que, neste caso, devido aos seus grupos hidrofílicos de esteres-fosfatados, permite a ligação aos grupos hidroxilos da zircónia e, por outro, devido ao seu grupo metacrilato hidrofóbico, permite a ligação aos grupos metacrilatos da resina e a sua co-polimerização. A Figura 3 revela uma representação esquemática do processo de ligação entre os dois materiais proposta por Nagaoka et al. (2017). Essa interação química possibilita um aumento significativo das forças de adesão, mas é de notar que a sua utilização isolada não deve ser preterida a uma utilização combinada com um pré-tratamento mecânico (como o

APA, ou SIE, por exemplo) visto que a rugosidade da superfície parece ter um papel importante neste tipo de adesão (Aboushelib et al., 2007).

Monómeros fosfatados podem ser encontrados na composição de primers, adesivos ou mesmo dos próprios cimentos de resina. A sua combinação com silanos ou outro tipo de moléculas já deu origem a pelo menos cinco formulações especializadas e o número de *primers* disponíveis no mercado tem vindo sempre a aumentar (Griffin, Suh, Liang, & Brown, 2010).

Os *primers* podem ser utilizados para aumentar as forças de adesão de cimentos à base de Bis-GMA (Blatz et al., 2003) ou podem ser utilizados em concomitância com cimentos que também possuem monómeros fosfatados na sua composição. A presença de 10-MDP ou monómeros fosfatados tanto no adesivo como no cimento tem vindo a ser estudada de modo a perceber se a sua utilização nas duas vertentes é desnecessária ou se a presença da molécula é mais benéfica em alguma das formulações (Chuang et al., 2017; Xie et al., 2016). A concentração e a pureza do monómero também poderão ter um efeito nas forças de adesão (Inokoshi et al., 2014) assim como a sua interacção com outros ingredientes dentro dos *primers* e adesivos universais (Xie et al., 2016; Yi et al., 2015).

A combinação de formulações com MDP e silanos – geralmente em adesivos universais – tem sido estudada, apesar de ainda não se conhecer o efeito entre estes dois compostos e a sua combinação com a sílica ou mesmo a zircónia em si (Chuang et al., 2017; Inokoshi et al., 2014). De qualquer forma, estudos sobre a utilização de *primers* com MDP e silanos no mesmo produto parecem promissores (Thompson et al., 2011).

A única desvantagem que a adesão química com 10-MDP à zircónia parece aparentar é a sua possível instabilidade a longo prazo devido à degradação hidrolítica (Abel et al., 2006; De Souza, Hennig, Aggarwal, & Tam, 2014; Ozcan, Nijhuis, & Valandro, 2008) sendo que outros estudos publicados descrevem o contrário, associando esta ligação a uma união hidrotérmica estável (Keul et al., 2013; Paranhos, Burnett, & Magne, 2011).

Caso fosse comprovada a falta de necessidade de utilização de tratamentos mecânicos agressivos antes da utilização destes *primers*, as preocupações com a formação de falhas, microfendas e alteração estrutural da zircónia deixariam de existir (Lohbauer,

et al., 2008), passando também a tratar-se de um sistema de utilização mais simplificado – uma preocupação cada vez mais vigente no mercado.

É, assim, considerado um tratamento bastante promissor (em comparação com outros tratamentos químicos, o MDP parece ser o que provoca maiores forças de adesão) (Re et al., 2012) pelo que a sua utilização continua a ser investigada com alguma extensão.

2.2. Cimentação

Hoje em dia, a cimentação da zircónia é feita preferencialmente com cimentos de ionómero de vidro (ou ionómero de vidro modificado por resinas) e cimentos de resina (Della Bona et al., 2015). Os primeiros são escolhidos essencialmente por serem cimentos fáceis de utilizar (Della Bona et al., 2015), mas são os cimentos de resina (Pagniano, Seghi, Rosenstiel, Wang, & Katsube, 2005), principalmente os que contém MDP, os mais populares e eficazes (Lung & Matinlinna, 2012).

Os cimentos de resina apresentam várias vantagens entre as quais a escolha de cor, uma melhor adaptação marginal, alta resistência à flexão e resistência à fractura (Zakir et al., 2016). Como referido anteriormente, requerem, no entanto, tanto adesão química como micromecânica (Pagniano et al., 2005) alcançadas através da utilização dos pré-tratamentos físicos ou químicos já descritos, principalmente no caso da zircónia, devido à sua inércia química.

De acordo com a revisão sistemática de Della Bona et al. (2015) os dois métodos mais populares para aderir cerâmicas zircónia com cimentos de resina são:

- (i) A utilização de APA com partículas de óxido de alumínio (para promover a adesão mecânica) seguido da utilização de adesivo/cimento com monómeros fosfatados e.g. MDP (para promover a adesão química).
- (ii) A utilização de APA com partículas de óxido de alumínio modificadas por sílica (ou o chamado TSC) (para promover a adesão mecânica e potenciar a adesão química) seguida da utilização de silanos (para promover a adesão química entre todos adesivos/cimentos de resina).

A presença de MDP na constituição dos cimentos parece prometer uma adesão maior que outros cimentos de resina (Nagaoka et al., 2017; Osorio, Castillo-de Oyagüe, Monticelli, Osorio, & Toledano, 2012; Wolfart, Lehmann, Wolfart, & Kern, 2007) ou pelo menos forças equivalentes (Northdurft et al., 2009). Ozcan e Bernasconi (2015)

concluíram na sua revisão sistemática que o cimento com MDP deve ser a escolha ideal após tratamento físico-químico da superfície da zircónia.

A longo prazo, a resistência à hidrólise ainda pode levantar dúvidas (Ozcan et al., 2008) mas é de notar a possível influência dos compostos inorgânicos dos cimentos com MDP na resistência a hidrólise (Oyagüe et al., 2009).

II. OBJECTIVOS E HIPÓTESES DE ESTUDO

Avaliar as forças de adesão de diferentes estratégias adesivas à zircónia e a influência de diferentes tratamentos de superfície. Este objectivo geral traduzir-se-á nos seguintes objectivos específicos:

1. Avaliar as forças de adesão entre três estratégias adesivas:

Hipótese Nula ($H1_0$): Não existem diferenças significativas nas forças de adesão à zircónia entre as diferentes estratégias adesivas.

Hipótese Alternativa ($H1_1$): Existem diferenças significativas nas forças de adesão à zircónia entre as diferentes estratégias adesivas.

2. Avaliar a influência do tratamento de superfície nas forças de adesão:

Hipótese Nula ($H2_0$): Não existem diferenças significativas nas forças de adesão entre os espécimes tratados com jactamento de óxido de alumínio, óxido de alumínio modificado por partículas de sílica e sem jactamento.

Hipótese Alternativa ($H2_1$): Existem diferenças significativas nas forças de adesão entre os espécimes tratados com jactamento de óxido de alumínio, óxido de alumínio modificado por partículas de sílica e sem jactamento.

3. Avaliar a influência do tratamento de superfície para cada estratégia adesiva:

Hipótese Nula ($H3_0$): Não existem diferenças significativas nas forças de adesão entre os diferentes tratamentos de superfície para cada estratégia adesiva.

Hipótese Alternativa ($H3_1$): Existem diferenças significativas nas forças de adesão entre os diferentes tratamentos de superfície para cada estratégia adesiva.

III. MATERIAIS E MÉTODOS

1. TIPO DE ESTUDO E LOCAL

Estudo experimental *in-vitro*. Foi realizado no Laboratório de Biomateriais do Instituto Superior de Ciências da Saúde Egas Moniz e no MicroLab - Laboratório de Microscopia Electrónica do Instituto Superior Técnico.

2. MATERIAIS

Tabela 2 - Materiais utilizados no estudo *in-vitro*.

Tipo de Material		Nome Comercial	Fabricante	Composição	Lote
Zircónia		Prettau Anterior	Zirkonzahn	ZrO ₂ : componente principal; Y ₂ O ₃ (<12%); Al ₂ O ₃ (<1%); SiO ₂ (máx 0,02%); Fe ₂ O ₃ (máx 0,02%)	95H10
Jacto Abrasivo 1		Oxido de Alumínio	Proclenic	99,70% Al ₂ O ₃	1511-21198
Jacto Abrasivo 2		Cojet Sand	3M ESPE	Óxido de Alumínio, Sílica Amorfa sintética pirogenada e isenta de cristais sob a forma de areia silicatizada (30µm)	68411
Sistema ZD	Agente de Acoplamento	Z-Prime Plus	Bisco	Etanol, Bis-GMA; HEMA; MDP	1700003462
	Cimento	Duolink Universal	Bisco	<i>Base:</i> Fillers de vidro; Bis-GMA; Uretano-dimetacrilatos; Trietilenoglicol Dimetacrilato; Sílica amorfa. <i>Catalisador:</i> Fillers de vidro; Bis-GMA; Trietilenoglicol Dimetacrilato; Sílica amorfa	1700001641
Sistema SR	Agente de Acoplamento	ScotchBond Universal	3M ESPE	MDP; Resinas Dimetacrilatos; HEMA; Copolimerizador de VitreBond; <i>Fillers</i> ; Etanol; Água; Iniciadores; Silano	642539
	Cimento	Relyx Ultimate	3M ESPE	<i>Base:</i> Monómeros de Metacrilatos; Radiopacos/ <i>Fillers</i> Silanizados; Iniciadores; Estabilizadores; Aditivos reológicos. <i>Catalisador:</i> Monómeros Metacrilatos; Fillers Radiopacos alcalinos; Iniciadores; Estabilizadores; Pigmentos; Aditivos reológicos; Tinta Fluorescente; Activador escuro para ScotchBond Universal.	656787
Sistema P	Cimento	Panavia SA Cement Plus	Kuraray	<i>Base:</i> Dimetacrilato Aromático Hidrofóbico; Dimetacrilato Alifático Hidrofóbico; Fillers silanizados (Bário); Aceleradores; Pigmentos. <i>Catalisador:</i> MDP; Bis-GMA; TEGDMA; Dimetacrilato Aromático Hidrofóbico; HEMA; <i>Fillers</i> silanizados; Sílica coloidal silanizada; Canforoquinona; Peróxido; Catalisadores; Pigmentos	BB0207

3. MÉTODOS

3.1 Selecção dos espécimes

Foram avaliados blocos para fresagem em CAD/CAM de uma marca de zircónia estabilizada por ítria: Prettau Anterior FSZ (PA, Zirkonzahn; Bruneck, Italy), pré-sinterizada (Figura 4). A partir desses blocos, foram fresados e sinterizados, de acordo com as instruções do fabricante, 360 micro-espécimes com dimensões finais de 1,3x1,3x6mm (Bielen et al., 2015) (Figura 5) na Heavy Milling Unit M5 (Zirkonzahn;) e no Zirkonofen 600/V3 (Zirkonzahn), respectivamente (Figura 6).

Os espécimes sinterizados foram lavados com acetona num banho de ultra-sons durante 10 min seguido de secagem com ar (Bielen et al., 2015; Inokoshi et al., 2013, 2014).

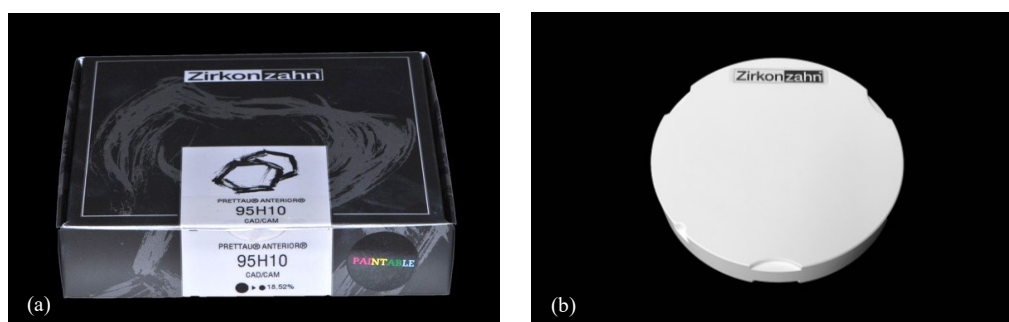


Figura 4 - Bloco de zircónia pré-sinterizada Prettau Anterior FSZ (Zirkonzahn; Bruneck, Italy): (a) na embalagem original e em (b) o bloco intacto.

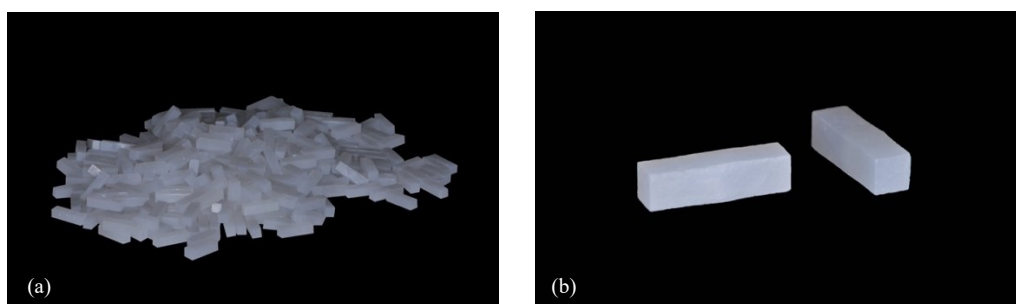


Figura 5 – Palitos de zircónia sinterizados: (a) os 360 espécimes e (b) dois espécimes, ampliados.



Figura 6 – Heavy Milling Unit M5 e forno de sinterização Zirkonofen 600/V3 (Zirkonzahn; Italy).

3.2 Preparação dos espécimes

Os palitos de zircônia foram divididos aleatoriamente em 3 grupos experimentais de acordo com o tratamento de superfície realizado: (1) **sem tratamento de superfície** (n=120); (2) **jacteamto com partículas de óxido de alumínio** (n=120) e (3) **jacteamto com partículas de óxido de alumínio modificadas por sílica** (CoJet Sand, 3M ESPE, Seefeld, Alemanha) (n=120).

O jacteamto com óxido de alumínio foi realizado com partículas de 50 µm perpendicularmente à área de superfície de adesão, a uma distância de 10 mm, durante 15 seg a uma pressão de 3 bar (Figura 7) (Bock & Ozcan, 2015; A. N. Cavalcanti et al., 2009; Lung & Matinlinna, 2012; Luthra & Kaur, 2016; Magne, Paranhos, & Burnett, 2010; Seabra, Arantes-Oliveira, & Portugal, 2014; Tzanakakis et al., 2015; Zhao, Jian, Wang, & Zhao, 2016) enquanto o jacteamto com CoJet (3M ESPE) foi realizado com partículas de 30 µm, a uma distância de 10 mm aplicada perpendicularmente à superfície, durante 15 seg, a uma pressão de 3 bar (Figura 8) (Bock & Ozcan, 2015; Elsaka, 2016; Lung & Matinlinna, 2012; Passos et al., 2010; Xie et al., 2016). Após o jacteamto, o grupo tratado com óxido de alumínio sofreu lavagem com água destilada num banho de ultra-sons (Bielen et al., 2015; Bock & Ozcan, 2015; Elsaka, 2016; Lopes et al., 2016; Magne et al., 2010) durante 5 min (Bock & Ozcan, 2015; Elsaka, 2016).

De seguida, cada grupo foi dividido novamente e de modo aleatório em 3 subgrupos de acordo com a estratégia adesiva utilizada: (ZD) **Primer com MDP/Cimento de resina sem MDP** (Z-Prime Plus/Duolink Universal, Bisco Inc., Schaumburg, IL, USA) (n=40); (SR) **Primer com Silano e MDP/Cimento de resina sem MDP** (ScotchBond Universal/Relyx Ultimate, 3M ESPE, Seefeld, Alemanha) (n=40) e (P) **Cimento Auto-Adesivo com MDP** (Panavia SA Cement Plus, Kuraray, Noritake Dental Inc., Tóquio, Japão) (n=40), perfazendo um total de 9 grupos (Tabela 3). Cada grupo de palitos foi identificado através de marcação com tinta permanente – 9 cores diferentes, uma para cada grupo. Nos grupos em que a estratégia adesiva incluía a utilização de um *primer*, o mesmo foi aplicado segundo as instruções do fabricante (Tabela 4 e Figuras 9 e 10).

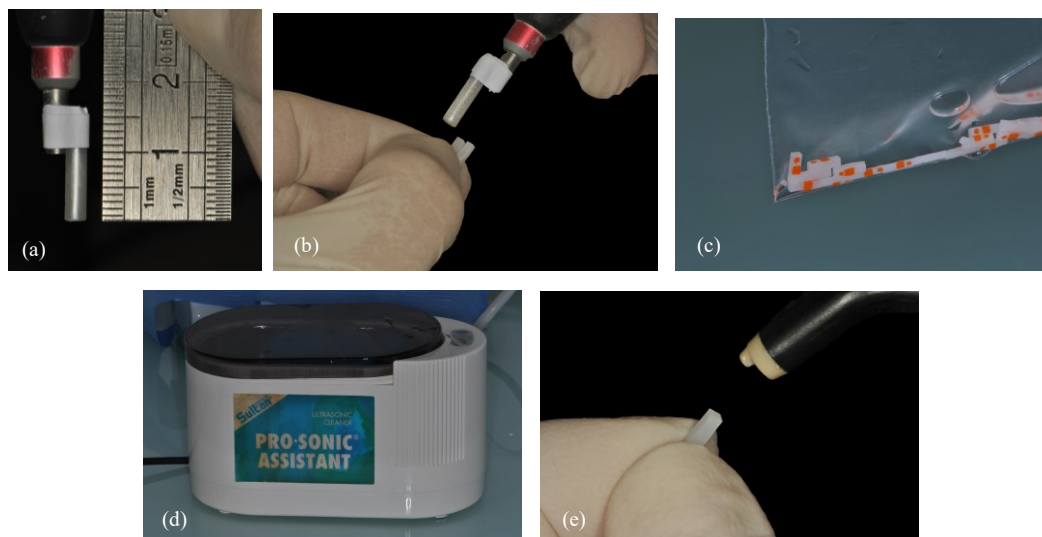


Figura 7 – Protocolo experimental do jacteamento dos espécimes com óxido de alumínio. (a) Verificação da medição dos 10 mm de distância desde o jacto ao espécime; (b) Jacteamento com Al_2O_3 ; (c) Banho de ultra-sons; (d) Máquina de ultra-sons; (e) Secagem.

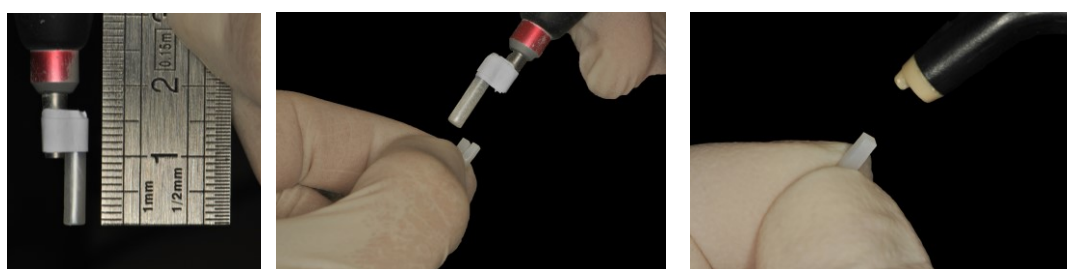


Figura 8 – Protocolo experimental do jacteamento dos espécimes com óxido de alumínio modificado por sílica (Cojet, 3M ESPE). (a) Verificação da medição dos 10 mm de distância desde o jacto ao espécime; (b) Jacteamento com Cojet (3M ESPE); (c) Secagem.

Tabela 3 - Divisão dos grupos de acordo com o tratamento de superfície e estratégia adesiva utilizada.

Grupo 1			Grupo 2			Grupo 3		
Sem jacteamento Controlo			Jacteamento com óxido de alumínio			Jacteamento com óxido de alumínio modificado por sílica		
1ZD	1SR	1P	2ZD	2SR	2P	3ZD	3SR	3P
MDP/Sem MDP	MDP e Silano/Sem MDP	MDP	MDP/Sem MDP	MDP e Silano/Sem MDP	MDP	MDP/Sem MDP	MDP e Silano/Sem MDP	MDP
(n=20)	(n=20)	(n=20)	(n=20)	(n=20)	(n=20)	(n=20)	(n=20)	(n=20)

Tabela 4 - Protocolos utilizados de acordo com os materiais em estudo.

Tipo de Material		Nome Comercial	Fabricante	Protocolo
Jacto Abrasivo 1		Óxido de Alumínio	Proclínic	Jactear com partículas de 50µm perpendicularmente à área de superfície de adesão, a uma distância de 10 mm, durante 15seg a uma pressão de 3 bar. Lavar com água destilada num banho de ultrassons durante 5 min. Secar com ar (sem vestígios de água e óleos).
Jacto Abrasivo 2		Cojet Sand	3M ESPE	Jactear com partículas de 30µm perpendicularmente à área de superfície de adesão, a uma distância de 10 mm, durante 15seg a uma pressão de 3 bar. Secar com ar (sem vestígios de água e óleos).
Sistema ZD	Agente de Acoplamento	Z-Prime Plus	Bisco	Aplicar com um <i>microbrush</i> na área de superfície de adesão. Secar gentilmente 5seg.
	Cimento	Duolink	Bisco	Aplicar o cimento uniformemente em toda área de superfície de adesão. Aderir. Remover excessos com um <i>microbrush</i> . Fotopolimerizar todas as faces 20 seg.
Sistema SR	Agente de Acoplamento	ScotchBond Universal	3M ESPE	Aplicar com um <i>microbrush</i> na área de superfície de adesão e esfregar durante 20 seg. Secar gentilmente 5 seg.
	Cimento	Relyx Ultimate	3M ESPE	Aplicar o cimento uniformemente em toda área de superfície de adesão. Aderir. Remover excessos com um <i>microbrush</i> . Fotopolimerizar todas as faces 20 seg.
Sistema P	Cimento	Panavia SA Cement	Kuraray	Aplicar o cimento em toda a área de superfície de adesão. Aderir. Aguardar 2-4 min. Remover os excessos com um <i>microbrush</i> . Fotopolimerizar todas as faces 10 seg.

Estudo das forças de adesão à zircónia submetida a diferentes tratamentos de superfície e estratégias adesivas

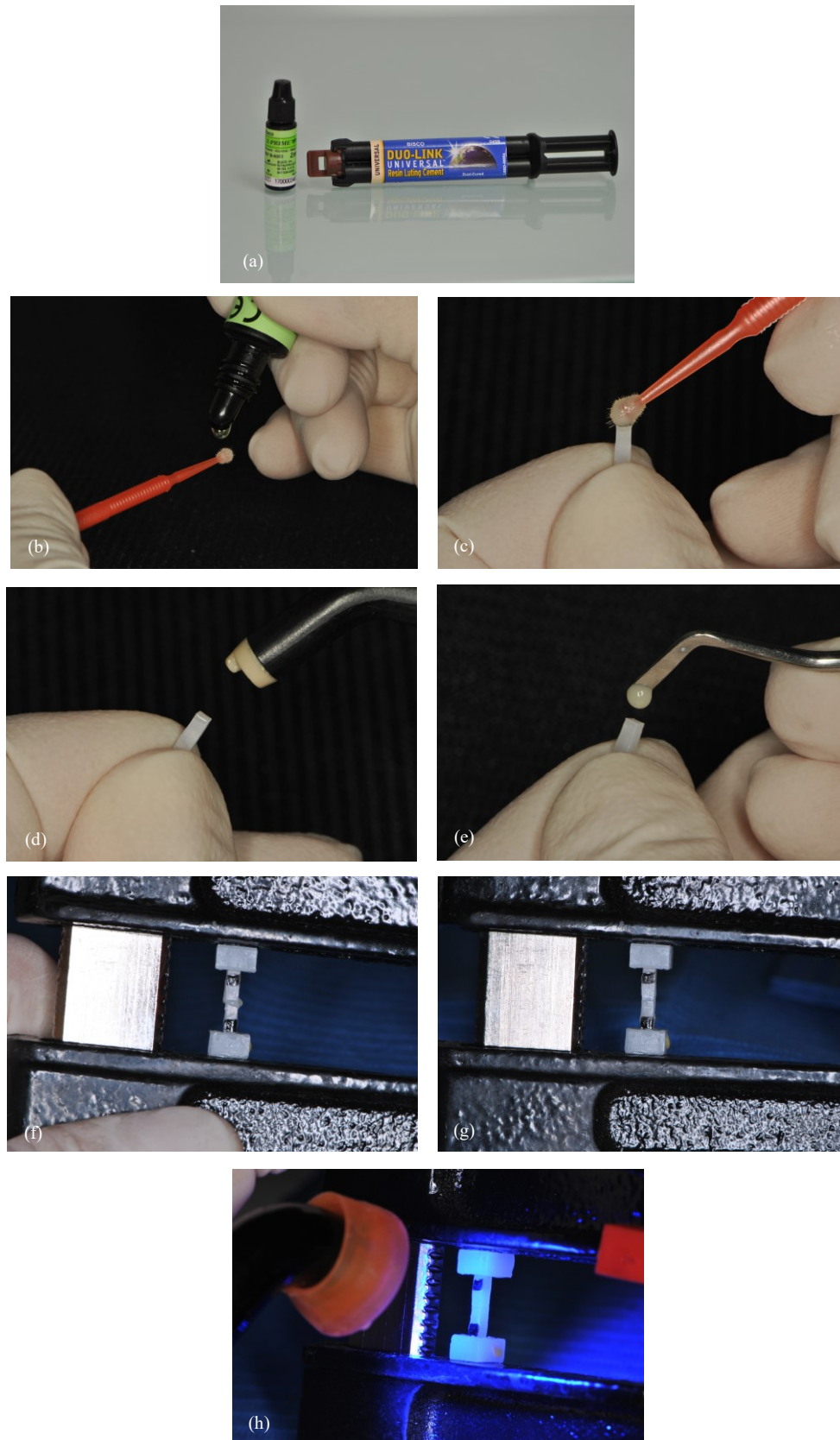


Figura 9 – Protocolo experimental da aplicação da estratégia adesiva Z-Prime Plus/Duolink Universal (Bisco): (a) Z-Prime Plus e Duolink Universal; (b) Aplicação do primer no microbrush (c) Aplicação na superfície de adesão; (d) Secagem; (e) Colocação do cimento; (f) Cimentação de dois espécimes; (g) Remoção de excessos de cimento; (h) Fotopolimerização.

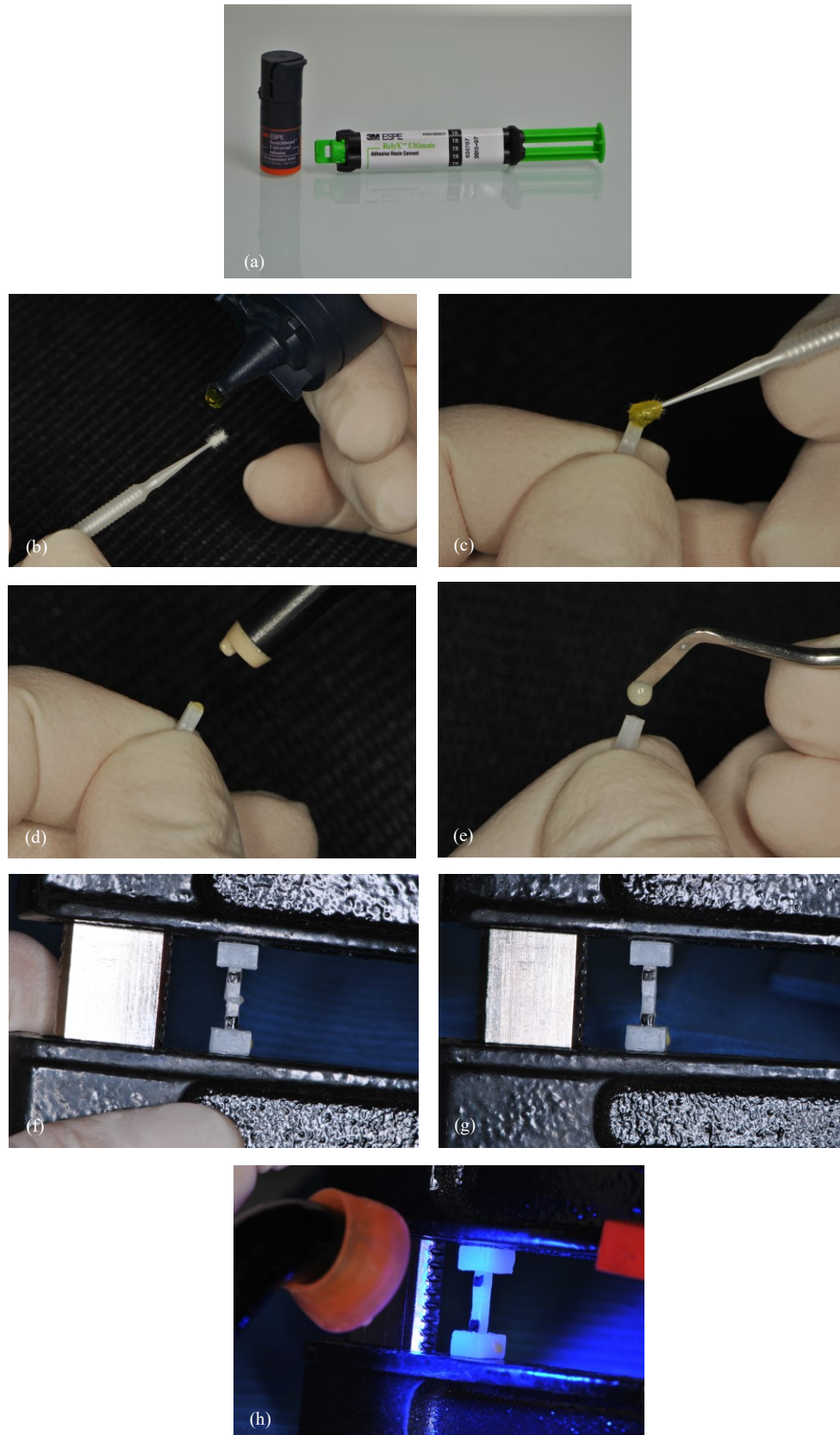


Figura 10 – Protocolo experimental da aplicação da estratégia adesiva ScotchBond Universal/Relyx Ultimate (3M ESPE): (a) ScotchBond Universal e Relyx Ultimate; (b) Aplicação do adesivo no microbrush (c) Aplicação na superfície de adesão; (d) Secagem; (e) Colocação do cimento; (f) Cimentação de dois espécimes; (g) Remoção de excessos de cimento; (h) Fotopolimerização.

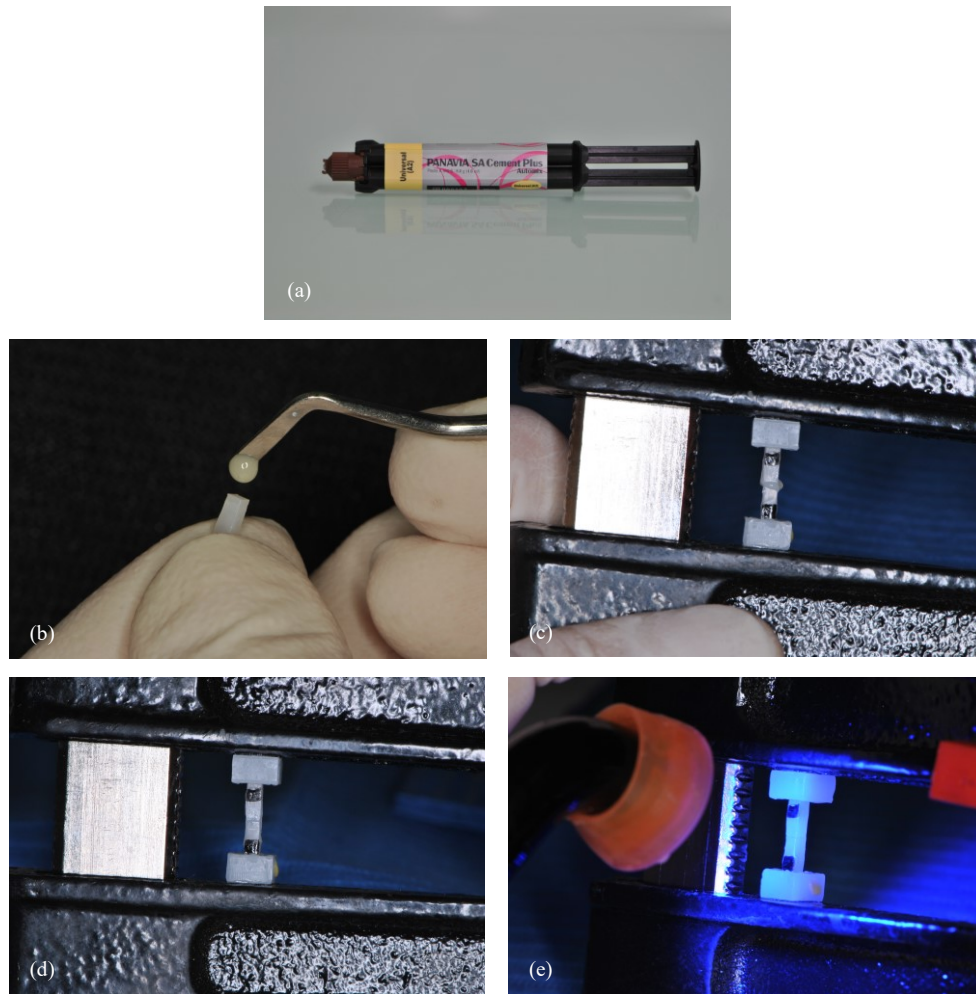


Figura 11 – Protocolo experimental da aplicação da estratégia adesiva Panavia SA Cement Plus (Kuraray): (a) Panavia SA Cement Plus; (a) Colocação do cimento; (b) Cimentação de dois espécimes; (c) Remoção de excessos de cimento; (d) Fotopolimerização.

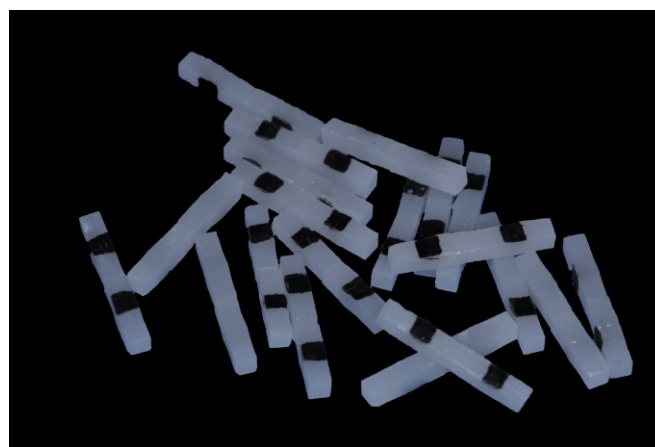


Figura 12 – Exemplo de todos os espécimes de um grupo após cimentação.

3.3 Cimentação dos espécimes

De acordo com as instruções do fabricante e com o auxílio de um dispositivo de fixação customizado (Elsaka, 2016), aderiram-se dois palitos de zircónia com o mesmo tratamento de superfície (aleatoriamente), a uma força constante de aproximadamente 9,8N (1 kg) (Elsaka, 2016) de modo a permitir o escoamento e a calibrar a espessura do cimento (Figuras 9, 10 e 11).

Removeram-se os excessos e fotopolimerizaram-se todas as faces dos espécimes segundo instruções do fabricante (Tabela 4) com o fotopolimerizador Elipar DeepCure-S (3M ESPE, Seefeld, Alemanha) com intensidade de $1470 \text{ mW/cm}^2 - 10/+20\%$ medida a cada 4 utilizações (correspondentes a um espécime) através do radiómetro incorporado na base do fotopolimerizador. Cada grupo apresentou um total de 20 espécimes (Armstrong et al., 2016) (Figura 12).

3.4 Armazenamento dos espécimes

Os espécimes foram colocadas em água destilada numa estufa de incubação (Mettmert INE 400, Schwabach, Alemanha) a 37°C durante 24 horas (Figura 13).

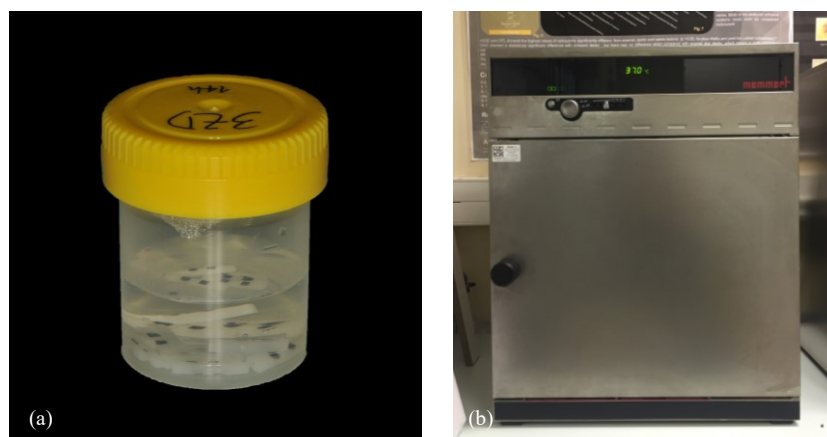


Figura 13 – Armazenamento dos espécimes na estufa: (a) Espécimes de um grupo armazenados num recipiente; (b) Estufa de incubação (Mettmert INE 400).

3.5 Teste de resistência adesiva à microtracção

Concluído o período de armazenamento, os espécimes foram retirados da estufa e, de forma a testar as forças de adesão, foram submetidos a um teste de resistência à microtracção, na máquina de testes universal (Shimadzu Autograph AG-IS, Tóquio, Japão) (Figura 14a).

Cada palito foi fixado ao *jig* de aço inoxidável de Geraldi com cianocrilato (Zapit, Dental Ventures of America, Corona, CA, USA) (Figura 14b) e a máquina foi programada de forma a ser aplicada uma carga de tracção de 1 mm/min, até ocorrer fractura (Armstrong et al., 2016; Inokoshi et al., 2013, 2014).

Os fragmentos resultantes foram medidos com uma craveira digital (Storm Digital Caliper CDC/N 0-150mm, Pontoglio, BS, Italy) com uma sensibilidade de 0,02 mm para se obter a área exacta da superfície de adesão (Figura 15b).

Os valores de resistência adesiva foram calculados (MPa) dividindo os valores da força máxima no momento de fractura (N) sobre o valor da área de superfície de adesão em mm². Os dados obtidos pela máquina de ensaios mecânicos foram processados através do *software* Trapezium (Shimadzu, Tokyo, Japan). Os palitos onde a adesão falhou antes do teste de microtracção foram registados e assinalados como falhas pré-teste (fpt) (Armstrong et al., 2016).

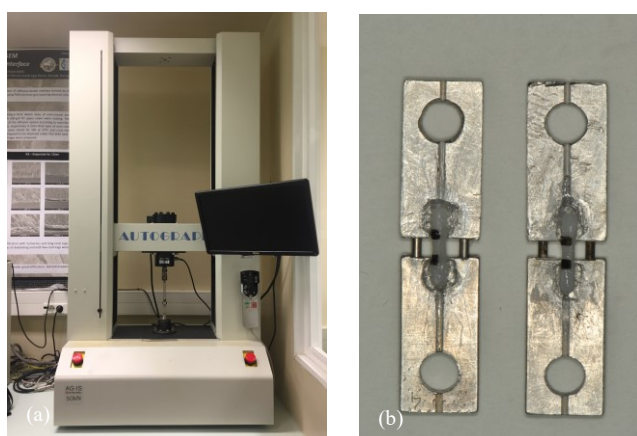


Figura 14 – (a) Máquina de testes universal Shimadzu Autograph AG-IS e (b) Palitos colados com cola de cianocrilato nos *jigs* de Geraldi.

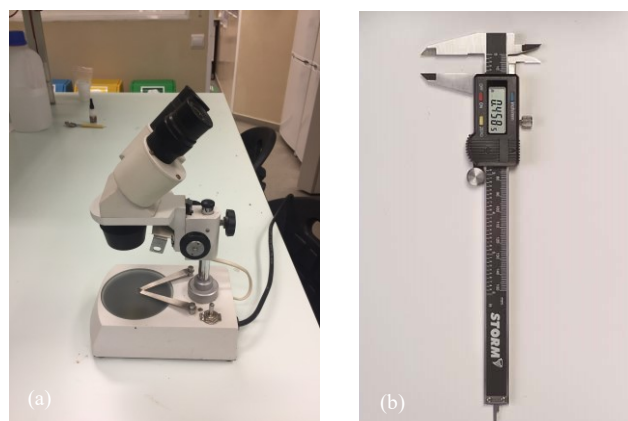


Figura 15 – (a) Lupa estereoscópica DFC 290 HD (Leica Microsystems Inc.) (b) Craveira digital (Storm Digital Caliper CDC/N 0-150mm, Pontoglio).

3.6 Classificação do modo de falha

O tipo de falha de união foi determinado através da análise dos espécimes fracturados na lupa estereoscópica DFC 290 HD (Leica Microsystems Inc, Buffalo Grove, EUA) com uma ampliação de x20 (Figura 15a). As falhas foram classificadas de acordo com o local onde ocorreram: como A = Adesiva (falha na interface zircónia-cimento), Cc = Coesiva (falha no cimento), Cz = Coesiva (falha na zircónia) ou M = Mista (falha adesiva e coesiva no cimento) (Armstrong et al., 2016). Espécimes representativos também foram observados através de um MEV (FEG-SEM: JEOL 7001F, JEOL, Tóquio, Japão) tendo deles sido realizada uma análise morfológica e de EDS. Foram também obtidas fotomicrografias representativas.

3.7 Análise estatística

Após a obtenção dos valores de resistência adesiva à microtracção em MPa, os dados foram analisados estatisticamente com o *software* – SPSS Statistics (v.24, IBM - SPSS, Chicago, IL, USA). As fpt foram incluídas na análise estatística tendo-lhes sido atribuído o valor da média entre 0MPa e o valor mais baixo de cada grupo (Armstrong et al., 2016). O grupo 1P foi excluído da análise estatística uma vez que todos os espécimes falharam antes de serem testados, não tendo sido possível obter nenhum valor de resistência adesiva (Inokoshi et al., 2013, 2014).

A análise envolveu medidas de estatística descritiva e estatística inferencial. Para avaliar a influência dos factores ‘tratamento de superfície’ e ‘estratégia adesiva’ sobre a variável dependente ‘resistência adesiva’ e verificar a existência ou não de diferenças significativas entre os grupos, foi realizada uma análise de variância através do teste ANOVA factorial depois de verificados os seus pressupostos de normalidade da distribuição e homogeneidade das variâncias. O primeiro foi realizado através do teste de *Shapiro-Wilk* e o segundo através do teste de *Levene*. Para confirmar em que grupos ocorreram as diferenças significativas, procedeu-se à realização do teste *post-hoc* de *Tukey*. O nível de significância foi fixado em 5% ($\alpha \leq 0,05$).

Foi também realizada uma análise de *Weibull* recorrendo ao *software* – R (v.R-3.4.2, R-Foundation) para determinar a probabilidade de fractura de cada grupo experimental, a sua fiabilidade e eficácia adesiva (Armstrong et al., 2016).

IV. RESULTADOS

Os valores médios, desvio padrão, máximo e mínimo da resistência adesiva à μ TBS assim como o número de falhas pré-teste e número de espécimes de cada grupo experimental estão expostos na Tabela 5. O Gráfico A apresenta os valores médios de resistência adesiva e o respectivo desvio padrão para cada grupo.

Os valores médios de resistência adesiva variaram entre 5,07 MPa e 18,09 MPa. O grupo experimental 2P (Jacteamento com óxido de alumínio/Panavia SA Cement Plus, Kuraray) foi o que apresentou a maior média (18,09 MPa, Tabela 5 e Gráfico A) enquanto o grupo 1ZD (Sem tratamento/Z-Prime-Plus e DuoLink Universal, Bisco) foi o que apresentou a média mais baixa (5,08 MPa, Tabela 5 e Gráfico A).

O teste ANOVA factorial indicou que o ‘tipo de tratamento’ e a interacção entre ‘tipo de tratamento-estratégia adesiva’ tiveram um efeito significativo sobre a resistência adesiva à μ TBS ($p < 0,05$, Tabela 6) sendo que ‘tipo de tratamento’ foi o efeito mais significativo entre os dois (Eta parcial quadrado = 0,617, Tabela 6). Pelo contrário, a ‘estratégia adesiva’ não revelou ter um efeito significativo ($p \geq 0,05$, Tabela 6).

Os valores médios foram, em seguida, analisados através de comparações múltiplas entre grupos de onde se concluiu o seguinte:

- Todos os tipos de tratamento diferem significativamente uns dos outros, sendo que o jacteamento com óxido de alumínio apresentou a média mais elevada e os grupos sem tratamento a mais baixa (Gráfico B).
- Dentro de cada um dos três tipos de tratamento nenhuma estratégia se diferenciou excepto no caso do Jacteamento com óxido de alumínio - o grupo tratado com ScotchBond Universal/Relyx Ultimate (3M ESPE) apresentou diferenças significativas em relação às outras duas estratégias, apresentando a média mais baixa (14,16 MPa, Tabela 5 e Gráfico A).
- Dentro de cada estratégia foi possível verificar:
 - Nas estratégias Z-Prime Plus/Duolink Universal (Bisco) e Panavia SA Cement Plus (Kuraray) todos os tratamentos diferiram entre eles sendo que o óxido de alumínio apresentou a média mais elevada (2ZD = 18,06 MPa e 2P = 18,09 MPa, Tabela 5 e Gráfico A) e sem tratamento a pior (1ZD = 5,08 MPa, Tabela 5 e Gráfico A) (sendo que no caso do Panavia SA Cement Plus,

Kuraray, o grupo de controlo inteiro falhou pelo que não entrou para a análise estatística).

- Na estratégia Scotchbond Universal/Relyx Ultimate (3M ESPE) o grupo de controlo difere significativamente das duas outras estratégias (Tabela 5 e Gráfico A), mas o jactamento com óxido de alumínio e o jactamento com Cojet (3M ESPE) não se revelaram significativamente diferentes (Tabela 5 e Gráfico A).

Tabela 5 - Estatística descritiva dos valores de resistência adesiva à microtracção (μ TBS) (MPa): média (\pm desvio padrão), máximo, mínimo, falhas pré-teste (fpt) e número de espécimes (n).

		Média (\pm Desvio Padrão)	Máximo	Mínimo	IC 95%*	fpt	n
1	ZD	5,08 (\pm 2,40)	10,02	2	3,96-6,20 a	4	20
	SR	6,43 (\pm 2,45)	9,98	2,5	5,29-7,58 a	4	20
	P**	-	-	-	-	20	20
2	ZD	18,06 (\pm 4,37)	25,73	11,86	16,01-20,11 b	0	20
	SR	14,16 (\pm 3,85)	22,64	9,92	12,36-15,96 c	0	20
	P	18,09 (\pm 3,91)	24,49	12,77	16,26-19,92 b	0	20
3	ZD	12,51 (\pm 2,82)	19,30	8,65	11,19-13,83 c	0	20
	SR	11,48 (\pm 3,11)	16,37	6,79	10,02-12,93 c	0	20
	P	11,80 (\pm 2,02)	21,23	8,93	10,80-12,81 c	0	18***

*Letras diferentes representam grupos com diferenças estatisticamente significativas. **Grupo onde todos os espécimes falharam antes de serem testados ***Foram removidos dois *outliers*.

Tabela 6 - Análise de variância ANOVA factorial, para análise da significância do tratamento de superfície, estratégia adesiva e sua interação sobre a resistência adesiva à microtracção (μ TBS).

	Soma dos quadrados tipo III	gl	Média dos quadrados	F	Eta parcial quadrado	Sig.
Tratamento de superfície	2524,254	2	1262,127	121,027	0,617	0,000
Estratégia adesiva	63,316	2	31,658	3,036	0,039	0,051
Tratamento de superfície*Estratégia adesiva	168,809	3	56,270	5,396	0,097	0,001

Gráfico A – Estatística descritiva dos valores médios e desvio padrão de resistência adesiva à microtração (μ TBS) para todos os grupos experimentais. Médias com letras diferentes apresentam diferenças estatisticamente significativas.

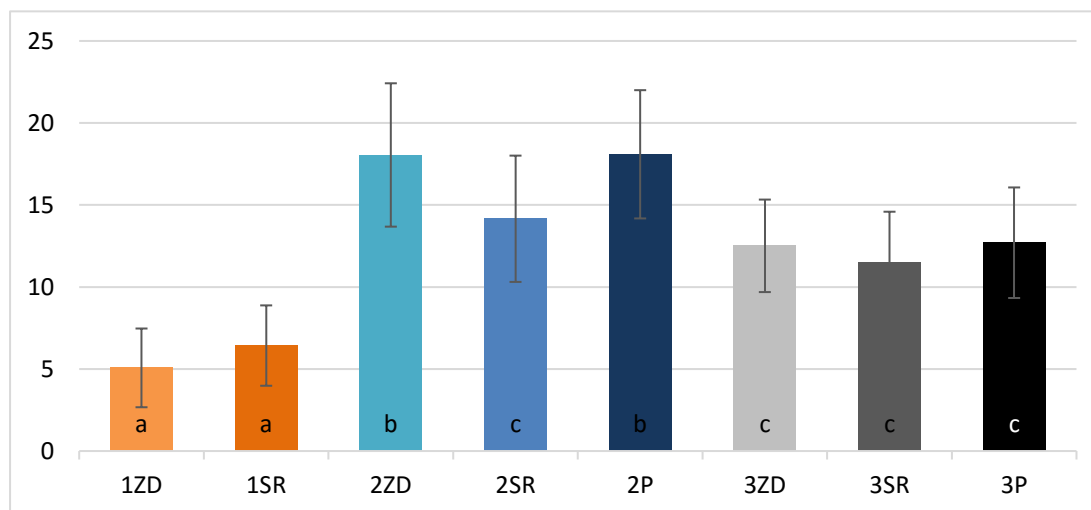


Gráfico B – Teste de Tukey referente aos tratamentos de superfície. Valores médios da resistência adesiva à microtração para cada tratamento. Médias com letras diferentes apresentam diferenças estatisticamente significativas.

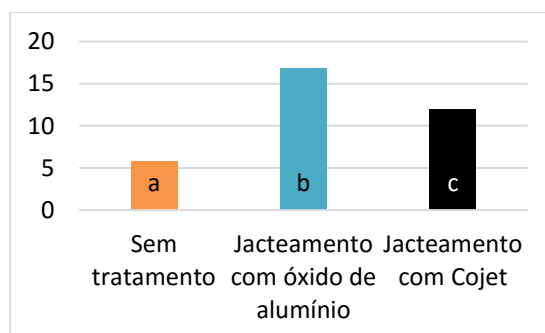


Gráfico C – Intervalos de confiança a 95% referentes à resistência adesiva à microtração (μ TBS) para todos os grupos experimentais com o intuito de avaliar as diferenças significativas entre os grupos.

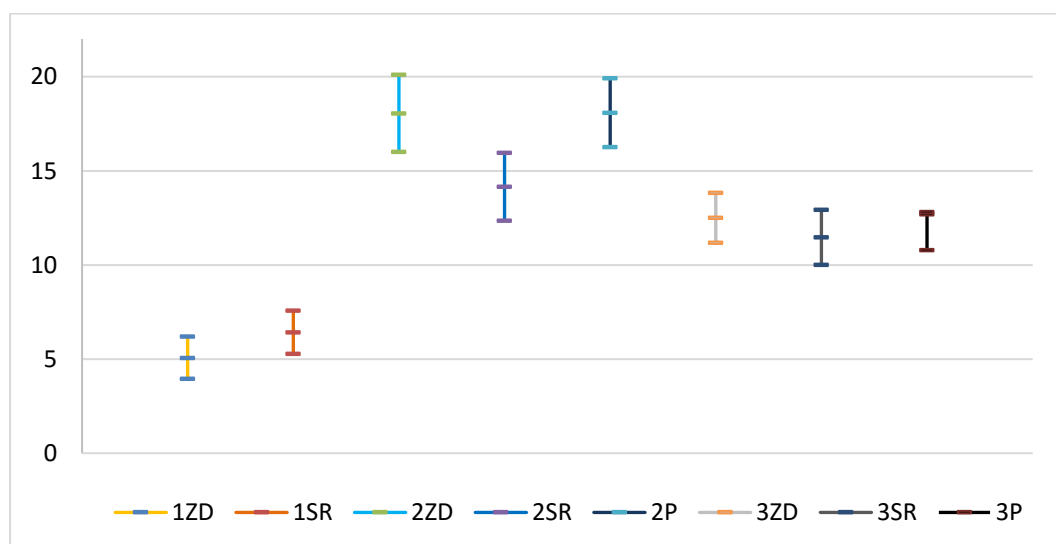
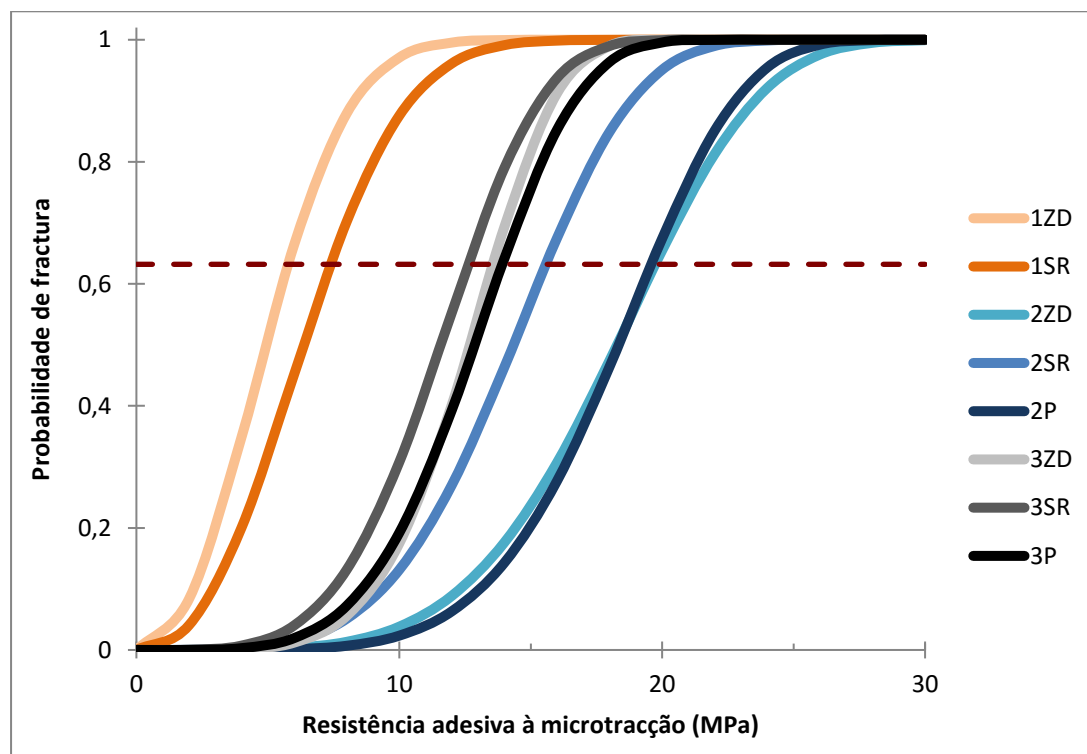


Tabela 7 – Análise de *Weibull* para análise da confiabilidade de cada grupo experimental. Médias com letras diferentes apresentam diferenças estatisticamente significativas.

		<i>Shape</i> (m)*	<i>Scale</i> **	r	IC 95% (m)	IC 95% (Scale)	fpt	n
1	ZD	2,30	5,78	0,90	1,92-2,68 a	4,62-6,89 a	4	20
	SR	2,43	7,40	0,87	1,97-2,90 a	6,14-8,28 a	4	20
	P	-	-	-	-	-	20	20
2	ZD	4,77	19,74	0,92	4,05-5,49 b	17,85-21,66 b	0	20
	SR	4,42	15,58	0,80	3,34-5,50 b	13,73-17,50 c	0	20
	P	5,56	19,59	0,90	4,66-6,46 b	17,84-21,48 b	0	20
3	ZD	5,40	13,57	0,90	4,50-6,30 b	12,28-14,99 c	0	20
	SR	4,29	12,62	0,93	3,71-4,88 b	11,27-14,02 c	0	20
	P	4,67	12,65	0,91	3,57-5,76 b	11,69-13,60 c	0	18***

Shape modulus* (m) corresponde ao chamado módulo de Weibull, e caracteriza a variância na resistência do material. *Scale* corresponde à tensão característica para cada grupo. ***Foram removidos dois *outliers*.

Gráfico D – Curvas de probabilidade de fractura cumulativa de *Weibull* em função da μ TBS, para cada grupo experimental.



Os parâmetros da análise *Weibull* correspondentes a cada grupo, incluindo o *shape modulus* (m) e o *scale* (σ_0), encontram-se descritos na Tabela 7, sendo que o *shape modulus* corresponde ao módulo de *Weibull* e caracteriza a variância na resistência do material e o *scale* corresponde à tensão característica de cada grupo. Quanto mais alto o valor de m mais fiável é a combinação tratamento/estratégia adesiva e quanto mais alto o valor de σ_0 maior a sua eficácia adesiva (Inokoshi et al., 2014).

Os valores mais elevados de *shape modulus* e *scale* estão associados aos grupos jacteados com óxido de alumínio e com a estratégia adesiva ZD e P (Tabela 7), o que significa que obtiveram os melhores valores de fiabilidade (m) e eficácia adesiva (σ_0).

No entanto, os valores de m não foram significativamente diferentes entre si, excepto em relação aos grupos de controlo (Tabela 7) – todos os grupos diferiram significativamente dos grupos sem tratamento que apresentaram valores correspondentes a aproximadamente metade dos valores dos grupos com tratamento de superfície (Tabela 7).

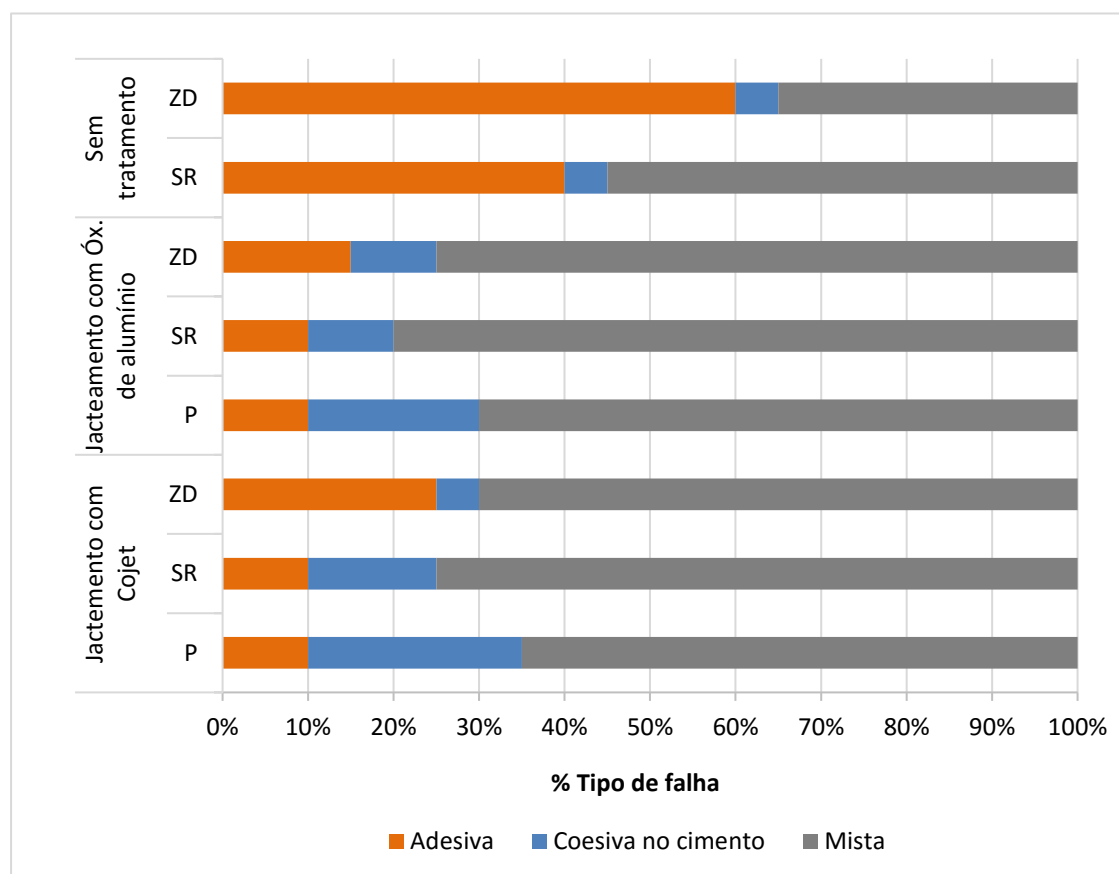
Em relação aos valores de *scale* (σ_0), foram semelhantes aos resultados obtidos através da ANOVA factorial. No gráfico D é visível que os tratamentos com Cojet (3M ESPE) e óxido de alumínio aumentaram a eficácia adesiva à zircónia uma vez que as curvas de probabilidade de fractura relativas aos grupos tratados se encontram desviadas para a direita, pelo que estas diferenças foram estatisticamente significativas. Isto significa que para a mesma probabilidade de fractura (p.e. 63% - correspondente à linha horizontal no Gráfico D) a tensão admissível é maior quando jacteadada com Cojet (3M ESPE), e ainda maior quando jacteadada com óxido de alumínio (Tabela 7 e Gráfico D). É também visível que dentro dos grupos tratados com óxido de alumínio, o grupo SR apresenta uma eficácia adesiva estatisticamente inferior às outras estratégias, observação traduzida novamente no Gráfico D, onde é visível que a curva do 2SR se encontra significativamente mais à esquerda que as curvas dos grupos 2ZD e 2P.

Os resultados relacionados com os tipos de falha demonstraram que ocorreram, em todos os grupos, os tipos de falha mista, adesiva e coesiva no cimento, não tendo sido observado em nenhum grupo o tipo de falha coesiva na zircónia (Gráfico E). Em termos gerais, o tipo de falha mista foi a que ocorreu com mais frequência (66%) e as falhas coesivas no cimento foram as menos frequentes (12%). Os grupos de controlo

apresentaram uma maior percentagem de falhas adesivas enquanto os grupos jacteados com óxido de alumínio e Cojet (3M ESPE) apresentaram as falhas mistas com maior frequência (Gráfico E).

As Figuras 16, 18 e 20 apresentam fotomicrografias de espécimes representativas de cada falha obtidas após observação no FEG:SEM e as Figuras 17, 19 e 21 representam as análises EDS realizadas para casa um dos espécimes, respectivamente.

Gráfico E – Distribuição da frequência dos tipos de falha para cada grupo experimental.



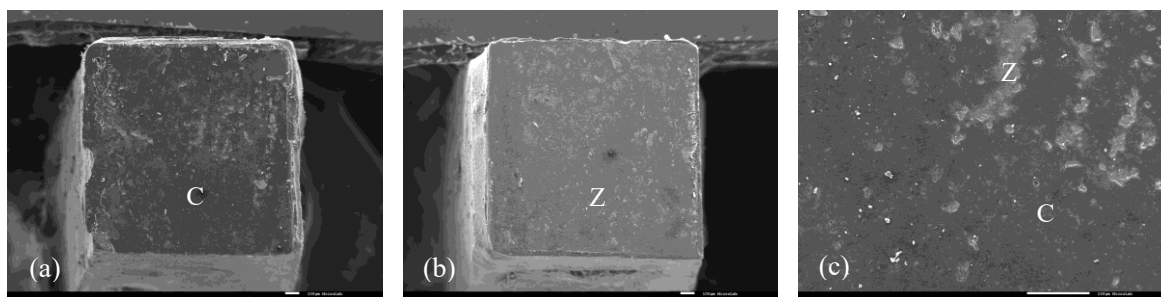


Figura 16 – Fotomicrografias obtidas através do MEV que ilustram a superfície adesiva após fractura de um espécime sem tratamento de superfície e Panavia SA Cement Plus (Kuraray) (espécime do grupo 1P em que todos os espécimes falharam). Falha do tipo **adesiva**. Visão geral dos dois fragmentos após fractura: (a) Cimento de resina cobre maioritariamente a área da superfície adesiva (x45); (b) Superfície adesiva sem vestígios significativos de cimento de resina (x45) (c) Visão aumentada da área do cimento de resina (x200). (C) representa o cimento de resina e (Z) a zircónia.

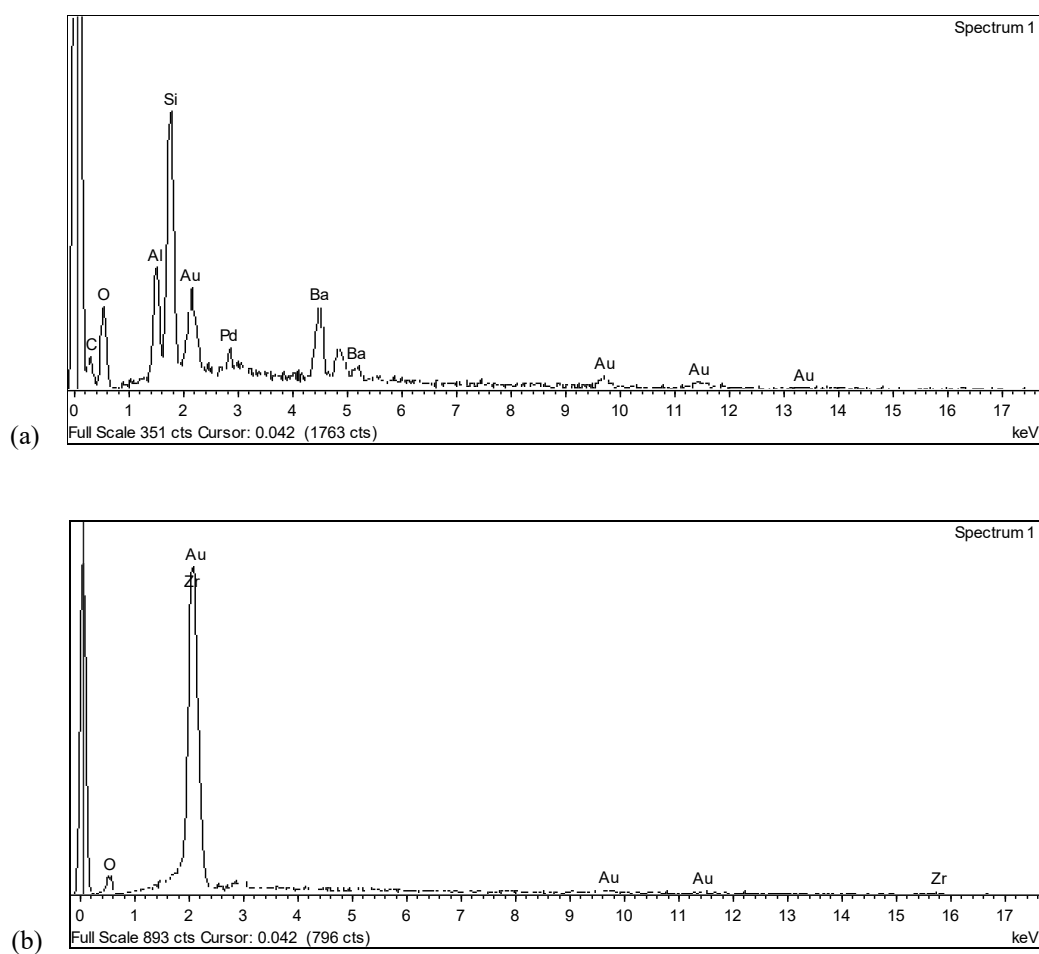


Figura 17 – Análise química elementar por EDS do espécime referido na Figura 16: (a) Análise no ponto (C) referido na Figura 16a, onde encontramos vestígios de sílica e *fillers* como o bário, ingredientes presentes no cimento Panavia SA Cement Plus (Kuraray) (Tabela 2); (b) Análise no ponto (Z) referido na Figura 16b, onde encontramos maioritariamente a presença de zircónio, condizente com a composição da zircónia.

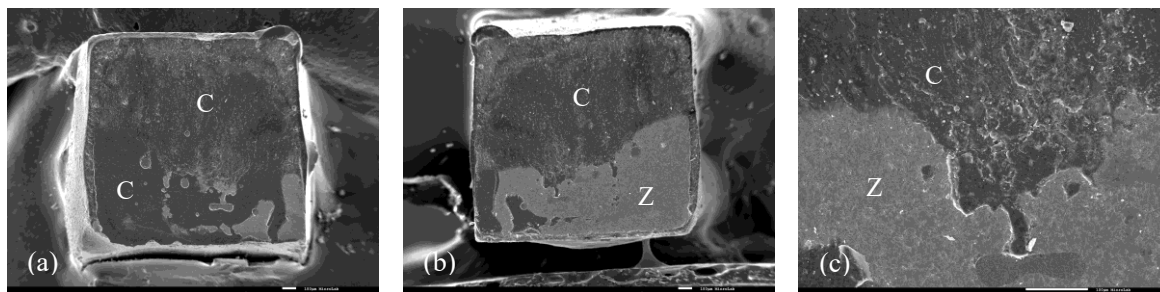


Figura 18 - Fotomicrografias obtidas através do MEV que ilustram a superfície adesiva após fractura de um espécime tratado com jacteamento com óxido de alumínio e ScotchBond Universal/Relyx Ultimate (3M ESPE) (espécime do grupo 2SR). Falha do tipo **coesiva no cimento**. Visão geral dos dois fragmentos após fractura: (a) Área de adesão encontra-se maioritariamente coberta por cimento (x45); (b) Cimento cobre mais de metade da área de superfície de adesão (x45); (c) Visão aumentada da área de transição entre o cimento e a zircónia (x200). (C) representa o cimento de resina e (Z) a zircónia.

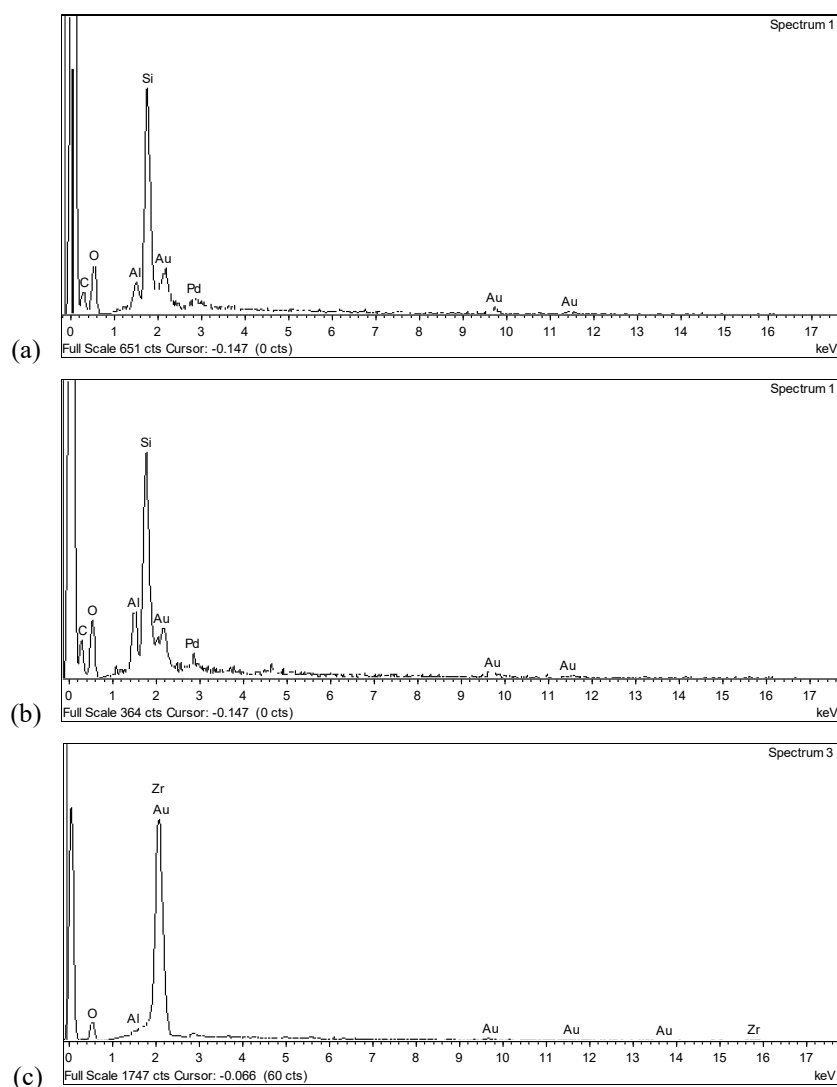


Figura 19 – Análise química elementar por EDS do espécime referido na Figura 18: (a) e (b) Análises dos pontos (C) referidos na Figura 18a, onde encontramos vestígios de *fillers* como a sílica e alumínio, oxigénio e carbono, todos possíveis elementos presentes na composição do Relyx Ultimate (3M ESPE) (Tabela 2); (b) Análise no ponto (Z) referido na Figura 18b, onde encontramos maioritariamente a presença de zircónio, condizente com a composição da zircónia.

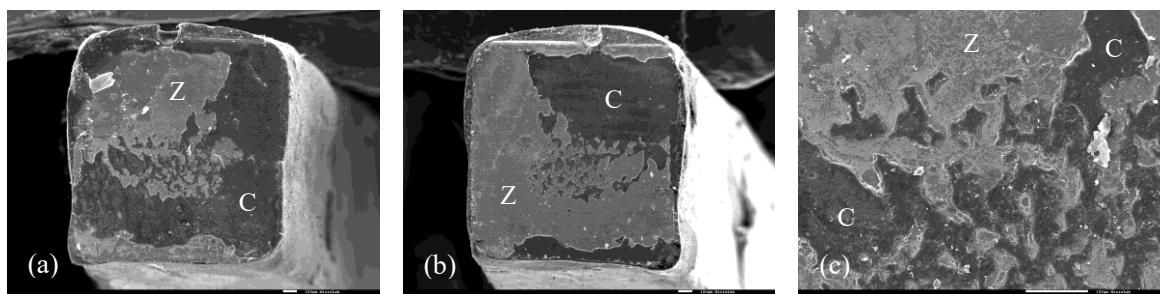


Figura 20 – Fotomicrografias obtidas através do MEV que ilustram a superfície adesiva após fractura de um espécime tratado com Cojet (3M ESPE) e Z-Prime Plus/Duolink Universal (Bisco) (espécime do grupo 3ZD). Falha do tipo **mista**. Visão geral dos dois fragmentos após fractura: (a) Cimento cobre cerca de metade da área da superfície de adesão (x45); (b) Cimento cobre a área complementar ao fragmento anterior (x45); (c) Visão aumentada da área de transição entre o cimento e a zircónia (x200). (C) representa o cimento de resina e (Z) a zircónia.

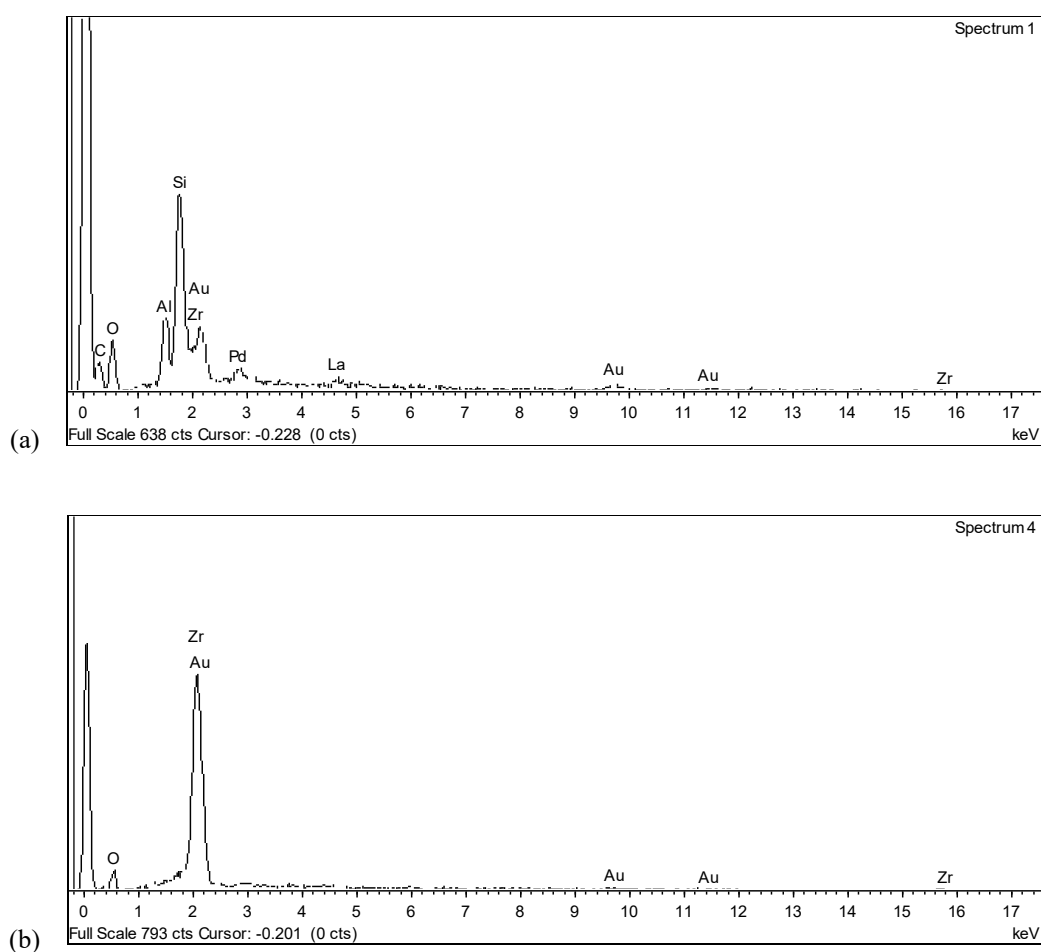


Figura 21 – Análise química elementar por EDS do espécime referido na Figura 20: (a) e (b) Análise do ponto (C) referido na Figura 20a, onde encontramos vestígios de *fillers* como a sílica e alumínio, oxigénio e carbono, todos possíveis elementos presentes na composição do Duolink Universal (Bisco) (Tabela 2); (b) Análise no ponto (Z) referido na Figura 20b, onde encontramos maioritariamente a presença de zircónio, condizente com a composição da zircónia.

V. DISCUSSÃO

A estética e o conservadorismo são preocupações cada vez mais evidentes na prática clínica de Medicina Dentária, quer por parte dos clínicos quer dos pacientes. A utilização de restaurações totalmente cerâmicas trouxe grandes benefícios estéticos em relação às restaurações metalo-cerâmicas - aliados a excelentes propriedades mecânicas - sendo a zircónia um dos materiais a destacar (Xie et al., 2016). Contudo, a sua utilização, principalmente em casos de restaurações com pouca retenção mecânica ou mais conservadoras, exige uma adesão forte e duradoura que não comprometa o sucesso final das mesmas (Ozcan & Bernasconi, 2015). Uma vez que a zircónia se trata de uma cerâmica policristalina, sem fase vítrea, os métodos aplicados na adesão das cerâmicas convencionais não produzem efeitos significativos (Blatz et al., 2003; Ozcan & Bernasconi, 2015; Thompson, Stoner, Piascik, & Smith, 2011), pelo que o melhor método para alcançar uma adesão duradoura à zircónia ainda não foi encontrado (Ozcan & Bernasconi, 2015; Papia et al., 2014; Thompson et al., 2011; Tzanakakis et al., 2015), tendo vindo a ser um grande alvo de estudo nas últimas décadas (El-Korashy & El-Refai, 2014; Inokoshi et al., 2013; Ozcan & Bernasconi, 2015). A recente descoberta da existência de ligação química entre a molécula de 10-MDP e a zircónia fez com que os métodos que contenham monómeros fosfatados, nomeadamente o 10-MDP, estejam a ser bastante utilizados e estudados nos últimos anos (Xie et al., 2016).

O principal objectivo deste estudo foi avaliar a resistência adesiva à zircónia, quando submetida a diferentes estratégias adesivas que contêm 10-MDP e a diferentes tratamentos de superfície.

1. SELECÇÃO DOS MATERIAIS

Uma adesão duradoura à zircónia exige uma combinação de retenção mecânica e química pelo que uma conjugação de tratamentos mecânicos e químicos que consigam alcançar esse efeito é, geralmente, utilizada (Chen et al., 2012; Khan, et al., 2017; Luthra & Kaur, 2016; Zakir et al., 2016). Neste estudo foram testados três tipos de tratamento de superfície e três tipos de estratégias adesivas.

Os tratamentos de superfície utilizados, com o objectivo de aumentar a retenção mecânica, foram, segundo a literatura (Della Bona et al., 2015) os mais utilizados na

prática clínica: o jacteamto com óxido de alumínio e o jacteamto com óxido de alumínio modificado por sílica, sendo que também foram utilizados grupos experimentais sem tratamento, como controlos.

O jacteamto com partículas de óxido de alumínio permite a criação de microretenções na superfície do substrato aumentando a sua área de superfície e promovendo uma melhoria da adesão micromecânica, ao mesmo tempo que promove a limpeza do material (Bock & Ozcan, 2015; Gomes et al., 2013). A maioria dos autores recomenda a utilização de partículas entre os 50 µm e 110 µm (Luthra & Kaur, 2016) a uma pressão de aproximadamente 3 bar (Re et al., 2012) devido ao risco de destruição da superfície da zircónia e formação de falhas, quando aplicadas partículas de dimensões e pressão mais elevadas (Chintapalli, Marro, Jimenez-Pique, & Anglada, 2013) tendo sido estes os valores utilizados neste estudo. A utilização de partículas até 110 µm também parece beneficiar do fenómeno de *transformation toughening* (Song, Park, Lee, Yun, & Lim, 2013).

O jacteamto com óxido de alumínio modificado por sílica, tal como o tratamento anterior, promove a criação de microretenções na superfície da zircónia, recobrando-a também, neste caso, com uma camada de sílica, preparando a superfície para a utilização de um agente de acoplamento, geralmente um silano – promovendo uma melhoria da adesão micromecânica e química (Luthra & Kaur, 2016).

As estratégias adesivas testadas tiveram como critérios de escolha: (i) a presença de 10-MDP na sua composição – uma vez que quando comparado com outros tratamentos químicos, parece ser o que provoca maiores forças de adesão (Re et al., 2012), provavelmente devido à sua capacidade de se ligar quimicamente à zircónia - e (ii) diferentes apresentações e formulações de sistemas que contenham molécula: um sistema que contém MDP no *primer* e um cimento de resina sem MDP (Z-Prime Plus/Duolink Universal, Bisco), um sistema que contém MDP e silano no *primer* e um cimento de resina sem MDP (ScotchBond Universal/Relyx Ultimate, 3M ESPE) e um cimento auto-adesivo com MDP (Panavia SA Cement Plus, Kuraray). O objectivo desta comparação foi avaliar se existe algum benefício na utilização de alguma das formulações específicas descritas acima: *primer* com MDP, adesivo universal com MDP, silano e outros compostos e cimento auto-adesivo com MDP. A combinação de 10-MDP e silano promete resultados promissores em termos de forças

de adesão (Thompson et al., 2011) e facilitaria a utilização no consultório, pois bastaria um adesivo para realizar o pré-tratamento da superfície dentária e da cerâmica, enquanto a utilização de um cimento auto-adesivo promoveria um sistema ainda mais simplificado uma vez que eliminaria a necessidade de pré-tratamento químico.

A zircônia escolhida para o estudo laboratorial trata-se de uma zircônia totalmente estabilizada por ítria (FSZ), recente no mercado, criada com o objectivo de contornar questões estéticas relacionadas com a opacidade do material revelando uma maior translucidez (Sulaiman et al., 2015b).

2. SELECÇÃO DA METODOLOGIA LABORATORIAL

Para testar a resistência adesiva foi utilizado o teste de microtracção (μ TBS) e a análise morfológica das superfícies após fractura.

O teste mais utilizado para a análise da eficácia da adesão à zircônia é o teste de resistência adesiva ao cisalhamento (Blatz et al., 2003; Minakuchi et al., 2014) provavelmente por ser um teste que não exige mais preparação dos espécimes após adesão, tratando-se de uma metodologia menos exigente e morosa (Bielen et al., 2015). Contudo, este teste revela várias desvantagens entre as quais ser menos discriminativo do que os testes de tracção (Minakuchi et al., 2014) e levar frequentemente a uma distribuição heterogénea das forças na superfície adesiva levando à ocorrência frequente de falhas do tipo coesivo no substrato ao invés de falhas adesivas na interface de adesão (Blatz et al., 2003; Denry & Kelly, 2008; El Zohairy, De Gee, Mohsen, & Feilzer, 2003). Por estas razões, o teste escolhido para testar a resistência adesiva foi o teste de microtracção. Por outro lado é ainda de notar que os testes de microtracção, quando comparados com os testes de macrotracção, tendem a apresentar forças de adesão superiores uma vez que a concentração de falhas na área de adesão de um teste de microtracção é muito menor que num teste de macrotracção. Quanto maior o tamanho do espécime, maior é a probabilidade da presença de defeitos que podem levar a falhas na adesão e a forças de adesão aparentemente baixas (Armstrong et al., 2010; Inokoshi et al., 2013; Otani, Amaral, May, Cesar, & Valandro, 2015). Um estudo recente (Otani et al., 2015) que comparou vários testes para o estudo da adesão à zircônia também concluiu que os testes de microtracção são os mais viáveis para a análise da adesão à zircônia.

Os espécimes foram confeccionados através do sistema CAD/CAM por *soft machining* uma vez que é uma técnica que permite economizar tempo (Liu & Essig, 2008), apresenta uma precisão de encaixe elevada (Li et al., 2014) e, principalmente, para evitar desgastes excessivos que pudessem fragilizar o material através do corte com discos diamantados (Tzanakakis et al., 2015). Os palitos foram tratados e aderidos individualmente ao invés de cortados após adesão de blocos de maiores dimensões, para garantir a independência de todos os espécimes estudados e para evitar que os instrumentos de corte pudessem provocar alterações na área de adesão (Tzanakakis et al., 2015). Os espécimes foram confeccionadas em forma de palito (Armstrong et al., 2016), sem recorte em ampulheta na área de adesão, para também evitar alguma afecção das forças adesivas através da introdução de stresses na zona da interface (Inokoshi et al., 2014). O tamanho dos grupos (n=20 espécimes por grupo) foi calculado segundo as indicações da *Academy of Dental Materials* por Armstrong et al. (2016) e através do exemplo de outros estudos com metodologias semelhantes (Inokoshi et al., 2013; Lopes et al., 2016).

O modo de aplicação do jacteamento com óxido de alumínio seguiu as indicações presentes nas revisões sistemáticas de Luthra et al., (2016) e Tzanakakis et al., (2015) e estudos com metodologias semelhantes até à data (Bock & Ozcan, 2015; A. N. Cavalcanti et al., 2009; Lung & Matinlinna, 2012; Luthra & Kaur, 2016; Magne et al., 2010; Seabra et al., 2014; Tzanakakis et al., 2015; Zhao et al., 2016). O jacteamento com Cojet (3M ESPE) também seguiu as indicações presentes em vários estudos (Bock & Ozcan, 2015; Elsaka, 2016; Lung & Matinlinna, 2012; Passos et al., 2010; Xie et al., 2016) assim como as instruções do fabricante (Tabela 4). O modo de aplicação das diferentes estratégias adesivas seguiu as instruções de cada fabricante e estas encontram-se descritas em detalhe na Tabela 4, no capítulo III.4 na página 43.

O fotopolimerizador utilizado foi o Elipar DeepCure-S (3M ESPE) uma vez que apresenta uma emissão de LED de alta intensidade, compatível com as intensidades sugeridas pelos fabricantes das diferentes estratégias adesivas e apresenta um radiómetro incorporado que facilitou a medição frequente da intensidade emitida.

As falhas pré-teste foram registadas e incluídas na análise estatística segundo indicações de Armstrong et al. (2016), tendo-lhes sido atribuído metade do valor mais baixo do grupo em que ocorreram. Esta decisão prende-se com o intuito de evitar o

enviesamento dos resultados que, ao eliminarem as falhas pré-teste, sobrestimam o valor da resistência adesiva dos grupos de estudo (Inokoshi et al., 2014).

3. ANÁLISE DA RESISTÊNCIA ADESIVA

De acordo com os resultados obtidos, a hipótese nula que refere que o tratamento de superfície não influencia as forças de adesão à zircónia (H₂₀) foi rejeitada, ao contrário da hipótese que refere que as diferentes estratégias adesivas não influenciam as forças de adesão (H₁₀), que foi aceite. Os resultados também mostraram que a hipótese nula referente à influência da interacção entre o tratamento de superfície e as estratégias adesivas foi rejeitada (H₃₀).

Entre tratamentos

Os grupos de controlo, onde não foram realizados quaisquer tipos de tratamentos mecânicos à zircónia, apresentaram valores baixos de resistência adesiva (os mais baixos deste estudo). Estes resultados vão de encontro ao que se encontra descrito na literatura, provando a dificuldade em aderir zircónia sem qualquer tratamento de superfície a cimentos de resina (Elsaka, 2016; Miragaya, Maia, Sabrosa, de Goes, & da Silva, 2011; Wolfart, Lehmann, Wolfart, & Kern, 2007). Quando comparados com os outros tratamentos de superfície – o jacteamto com óxido de alumínio e o Cojet (3M ESPE) – os grupos de controlo apresentaram valores significativamente mais baixos, que podem ser justificados devido à baixa rugosidade de superfície da zircónia não tratada (Elsaka, 2016) em comparação com a rugosidade de superfície que se pode alcançar com os tratamentos estudados (Elsaka, 2016). Estes resultados vão de encontro a estudos publicados recentemente (Ahn, Yi, Lee, & Seo, 2015; J. H. Kim, Chae, Lee, Han, & Cho, 2014)

Os espécimes tratados com óxido de alumínio relevaram uma força de adesão mais elevada quando comparados com os espécimes tratados com Cojet (3M ESPE). Este resultado pode ser justificado devido à inexistência de silano em duas das estratégias adesivas estudadas. Apesar de ambos os tratamentos provocarem um aumento da rugosidade da superfície da zircónia – o que aumenta a área de adesão e permite um *interlocking* mecânico do cimento de resina - as partículas de sílica depositadas com o jacteamto com Cojet (3M ESPE) beneficiariam da existência de um silano para agir como meio de ligação entre a zircónia e o cimento de resina (Attia & Kern, 2011; Inokoshi et al., 2013; Khan et al., 2017; Magne, Paranhos, & Burnett, 2010;

Mahmoodi, Hooshmand, Heidari, & Khoshro, 2016). No entanto a comparação entre estes dois tratamentos de superfície não se encontra descrita na literatura pelo que não podemos efectuar nenhuma comparação com os resultados obtidos.

Entre estratégias adesivas

Apesar dos resultados não apresentarem diferenças significativas, é possível afirmar que o cimento auto-adesivo com MDP - Panavia SA Cement, Kuraray - apresentou as forças de adesão mais elevadas o que vai de encontro ao descrito na literatura (Nagaoka et al., 2017; Nothdurft et al., 2009; Osorio, Castillo-de Oyagüe, Monticelli, Osorio, & Toledano, 2012; Wolfart, Lehmann, Wolfart, & Kern, 2007) em relação aos excelente comportamento que estes cimentos podem obter. O comportamento semelhante entre as estratégias parece indicar que não existe nenhuma formulação mais benéfica do que outra. A presença da molécula de MDP parece promove forças de adesão estatisticamente semelhantes, independentemente do seu modo de apresentação ou formulação. No entanto, não foi encontrado nenhum estudo comparativo entre cimentos auto-adesivos com MDP e estratégias com *primers* ou adesivos com MDP e cimentos sem MDP, não tendo sido possível efectuar uma comparação com os resultados presentes na literatura.

Interacção entre factores

As estratégias Z-Prime Plus/Duolink Universal (Bisco) e Panavia SA Cement Plus (Kuraray) apresentam diferenças significativas em todos os tratamentos de superfície sendo que o óxido de alumínio se apresenta como o tratamento com melhores resultados. Este resultado vai de encontro ao esperado, uma vez que ambas as estratégias apresentam a molécula de MDP sem presença de silano, não obtendo nenhum benefício com a silicatização da superfície obtida através do jacteamto com Cojet (3M ESPE). No entanto, uma vez que não foram encontrados na literatura estudos comparativos semelhantes, não foi possível realizar uma comparação com os resultados obtidos neste estudo.

A estratégia ScotchBond Universal/Relyx Ultimate (3M ESPE) (MDP e silano/Cimento de resina sem MDP) demonstrou, de um modo geral, resultados diferentes dos esperados:

- Apresentou comportamentos semelhantes no jacteamento com óxido de alumínio e no jacteamento com Cojet (3M ESPE), ao contrário do que era esperado. A combinação de um silano com MDP deveria beneficiar com a silicatização pelo que se esperava que a estratégia SR com Cojet (3M ESPE) tivesse obtido melhores resultados em relação ao óxido de alumínio como Bavbek et al. (2014) descreve no seu estudo. No entanto, Bielen et al. (2015), à semelhança deste estudo, também descreve resultados estatisticamente insignificantes entre o tratamento com óxido de alumínio e Cojet (3M ESPE) no caso de um *primer* com silano e MDP.
- Dentro dos grupos tratados com óxido de alumínio, a estratégia SR apresentou os valores mais baixos em comparação com as outras estratégias, também ao contrário daquilo que era esperado. A literatura descreve valores de adesão semelhantes entre estratégias com MDP e silano e estratégias só com MDP (Al-Harbi et al., 2015; Chuang et al., 2017; Seabra, Arantes-Oliveira, & Portugal, 2014); ou mesmo valores mais elevados (Magne, Paranhos, & Burnett, 2010; Zhao, Jian, Wang, & Zhao, 2016).
- Dentro dos grupos tratados com silicatização, todas as estratégias apresentaram valores estatisticamente semelhantes ou com diferenças não significativas entre si, mais uma vez, ao contrário do esperado teoricamente, uma vez que a presença de silano na estratégia SR deveria promover um efeito sinérgico com a sílica presente na superfície da zircónia após jacteamento, como Inokoshi et al (2014) demonstraram no seu estudo.

No entanto, é de notar que a estratégia adesiva específica constituída pelo ScotchBond Universal (3M ESPE) e o Relyx Ultimate (3M ESPE) já apresentou resultados contraditórios em estudos publicados anteriormente. Inokoshi et al. (2014) mostra que o cimento Relyx Ultimate (3M ESPE), quando utilizado com o adesivo aconselhado pela marca, ScotchBond Universal (3M ESPE), apresenta baixos valores de força de adesão – os piores, quando comparados com outros grupos constituídos pela combinação de Relyx Ultimate (3M ESPE) e outros *primers* de zircónia.

Este fenómeno relativo aos resultados do sistema com MDP/silano, pode dever-se à composição do próprio adesivo ou mesmo à relação entre os agentes de acoplamento silanos e o MDP, ainda pouco estudada, e que pode demonstrar tanto um efeito sinérgico, como um efeito antagonista, quer entre eles, quer com a própria superfície

da zircónia coberta por sílica (Chuang et al., 2017; Inokoshi et al., 2014). Inokoshi et al. (2014) propõe que a presença de vários compostos para além do MDP e silano, como a água, existentes no adesivo ScotchBond Universal (3M ESPE), podem explicar os maus resultados uma vez que estes compostos podem competir entre si pelas ligações à zircónia ou impedir um efeito sinérgico entre silano e MDP mas é de notar que outros estudos já apresentaram resultados positivos em relação à estratégia SR e resultados negativos relativos a outras combinações de silano/MDP como o Clearfil Ceramic Primer/Panavia (Kuraray) no estudo de Zhao et al. (2016). Mais estudos sobre a interacção do silano/MDP e destes compostos com outros presentes nos adesivos universais seriam interessantes de ser desenvolvidos (Chuang et al., 2017; Inokoshi et al., 2014; Lopes et al., 2016).

Os valores conseguidos com a análise de *Weibull* vieram, por um lado, confirmar os resultados obtidos com a ANOVA factorial (em relação à σ_0), e por outro, acrescentar que todas as combinações tratamento/estratégia adesiva apresentaram valores de fiabilidade (m) semelhantes entre si (ou seja, sem significado estatístico), à excepção dos grupos de controlo. Assim, é possível afirmar que aderir zircónia sem tratamento de superfície mecânico prévio é menos fiável do que aderir zircónia tratada mecanicamente, e que os tratamentos mecânicos aumentaram a σ_0 necessária para a mesma probabilidade de fractura logo, a sua eficácia adesiva.

Tipo de falha

Tem sido descrito na literatura que as falhas do tipo adesiva estão associadas a forças de adesão mais baixas (Elsaka, 2014; Oyagüe et al., 2009) e a uma adesão insuficiente entre cimento de resina e zircónia não tratada (Elsaka, 2016), ao contrário dos tipos de falha mistas e coesivas que parecem apresentar-se como clinicamente mais eficazes (Elsaka, 2014; Oyagüe et al., 2009) e associadas a zircónia tratada com óxido de alumínio ou Cojet (3M ESPE) (Chen et al., 2012; Elsaka, 2014). Assim, podemos dizer os resultados relativos à análise do tipo de falha não só estão em concordância com os resultados da resistência adesiva à microtracção - no sentido em que os grupos tratados com óxido de alumínio e Cojet (3M ESPE) apresentaram maior percentagem de falhas mistas e coesivas (ao contrário dos grupos de controlo, que apresentaram maior percentagem de falhas adesivas) – como estão em concordância com os estudos descritos na literatura e citados acima.

4. RELEVÂNCIA CLÍNICA

O sucesso das restaurações indirectas tem por base, em conjunto com a força e resistência do material restaurador, uma boa adesão à estrutura dentária ou aos materiais restauradores (Ozcan & Bernasconi, 2015). A qualidade da adesão está dependente de factores que permitam alcançar a retenção química ou mecânica necessárias, como a preparação da superfície do substrato ou a composição dos aderentes. Como tal, é importante ter o conhecimento exacto das propriedades dos novos materiais e a qual a melhor abordagem a seguir no que respeita à preparação da superfície a aderir.

As cerâmicas policristalinas, principalmente a zircónia, devido às suas excelentes propriedades mecânicas e estética adequada, têm sido cada vez mais utilizadas em restaurações totalmente cerâmicas, quer como núcleos quer como restaurações monolíticas. No entanto, como se tratam de cerâmicas sem fase vítrea, apresentam uma fraca capacidade de adesão pelo que ainda não existem evidências conclusivas sobre qual o protocolo ideal para alcançar uma adesão duradoura à zircónia.

A utilização da molécula de 10-MDP como componente das estratégias adesivas à zircónia tem-se relevado promissora, uma vez que esta apresenta uma ligação química à zircónia, relevando-se o agente de união que apresenta os melhores resultados em comparação com outros pré-tratamentos (Re et al., 2012). Uma vez que o 10-MDP também se apresenta como componente principal dos novos sistemas adesivos simplificados, nomeadamente os sistemas adesivos universais e dos novos cimentos auto-adesivos ou universais, uma boa performance na adesão à zircónia, rentabilizaria o tempo e os custos de clínica.

A presente investigação *in vitro* pretende, dentro das suas limitações, estudar a eficácia adesiva à zircónia de diferentes estratégias adesivas com 10-MDP (Z-Prime Plus/Duolink Universal, Bisco; ScotchBond Universal/Relyx Ultimate, 3M ESPE e Panavia SA Cement Plus, Kuraray) recentemente introduzidas no mercado e a influência de diferentes tratamentos de superfície (jactamento com óxido de alumínio e com óxido de alumínio modificado por sílica – Cojet, 3M ESPE).

5. LIMITAÇÕES DO ESTUDO

É importante referir que os resultados obtidos na presente investigação foram conseguidos através de um estudo *in vitro*, com as limitações e vantagens que dele

provêm, podendo não corresponder na totalidade às condições obtidas em ambiente clínico. É também de notar que os estudos *in-vitro* publicados sobre a adesão à zircónia não apresentam uma metodologia padronizada pelo que a elaboração dos protocolos e a comparação dos resultados com outros estudos se torna difícil (Ozcan & Bernasconi, 2015)

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

Considerando os resultados obtidos nesta investigação e dado o número elevado de tratamentos de superfície e estratégias adesivas existentes no mercado assim como a tendência para a simplificação dos protocolos clínicos, torna-se importante a realização de estudos que:

- a. avaliem a interacção química entre o MDP e diferentes silanos;
- b. avaliem a interacção química entre o MDP e diferentes compostos presentes nos sistemas adesivos universais;
- c. avaliem a interacção química entre compostos com MDP/silano e a silicatização;
- d. avaliem a interacção química entre compostos com MDP/silano e a zircónia
- e. avaliem e comparem a eficácia adesiva de *primers* com MDP vs adesivos universais com MDP;
- f. avaliem e comparem a eficácia adesiva de cimentos auto-adesivos com MDP vs utilização de adesivos universais com MDP/silano com cimentos de resina sem MDP vs utilização de adesivos universais com MDP/silano com cimentos de resina com MDP;
- g. avaliem e comparem a eficácia entre APA, SIE e jacteamto com óxido de alumínio modificado por sílica.

Contudo, apesar das investigações *in-vitro* serem indispensáveis para a identificação dos melhores materiais antes da sua avaliação clínica, os ensaios clínicos controlados *in vivo* são ideais para testar a eficácia de diferentes tratamentos, perceber a significância clínica das diferenças obtidas *in-vitro* e a sua durabilidade a longo prazo (Blatz et al., 2003) pelo que a realização de mais ensaios controlados é necessária.

VI. CONCLUSÕES

Dentro das limitações do nosso estudo *in-vitro* e com base nos resultados obtidos, podemos concluir que:

1. O jacteamto com óxido de alumínio e óxido de alumínio modificado por sílica (Cojet, 3M ESPE) aumentaram significativamente as forças de adesão à zircónia comparativamente à utilização de nenhum tratamento mecânico.
2. O jacteamto com óxido de alumínio foi o tratamento que apresentou as melhores forças de resistência adesiva à microtracção.
3. O tipo de estratégia adesiva não afectou significativamente a resistência adesiva à microtracção, sendo que o cimento auto-adesivo com MDP (Panavia SA Cement Plus, Kuraray) obteve os melhores resultados.
4. Dentro de cada tipo de tratamento de superfície, as estratégias adesivas têm comportamentos semelhantes, excepto a estratégia *primer* com MDP e Silano/Cimento sem MDP (ScotchBond Universal/Relyx Ultimate, 3M ESPE) que no caso do jacteamto com óxido de alumínio, mostrou forças de adesão significativamente mais baixas do que as outras estratégias.

VII. BIBLIOGRAFIA

- Abd El-Ghany, O. S., & Sherief, A. H. (2016). Zirconia based ceramics, some clinical and biological aspects: Review. *Future Dental Journal*, 2(2), 55–64. <https://doi.org/10.1016/j.fdj.2016.10.002>
- Aboushelib, M. N., Kleverlaan, C. J., & Feilzer, A. J. (2007). Selective infiltration-etching technique for a strong and durable bond of resin cements to zirconia-based materials. *Journal of Prosthetic Dentistry*, 98(5), 379–388. [https://doi.org/10.1016/S0022-3913\(07\)60123-1](https://doi.org/10.1016/S0022-3913(07)60123-1)
- Ahn, J. S., Yi, Y. A., Lee, Y., & Seo, D. G. (2015). Shear bond strength of MDP-containing self-adhesive resin cement and Y-TZP ceramics: effect of phosphate monomer-containing primers. *BioMed Esearch International*, 9–11.
- Al-Harbi, F. A., Ayad, N. M., , Z. A., Mahrous, A. A., & Morgano, S. M. (2015). In vitro shear bond strength of Y-TZP ceramics to different core materials with the use of three primer/resin cement systems. *Journal of Prosthetic Dentistry*, 115(1), 84–89. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2015.07.002>
- Anusavice, K. J., Phillips, R. W., Shen, C., & Rawls, H. R. (2013). *Phillips' science of dental materials* (12th ed.). St Louis, Mo. : Elsevier Saunders.
- Armstrong, S., Breschi, L., Özcan, M., Pfefferkorn, F., Ferrari, M., & Meerbeek, B. Van. (2016). Academy of Dental Materials guidance on in vitro testing of dental composite bonding effectiveness to dentin / enamel using micro-tensile bond strength (μ TBS) approach. *Dental Materials*, 33(2), 133–143. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2016.11.015>
- Armstrong, S., Geraldeli, S., Maia, R., Raposo, L. H. A., Soares, C. J., & Yamagawa, J. (2010). Adhesion to tooth structure: A critical review of “micro” bond strength test methods. *Dental Materials*, 26(2), 50–62. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2009.11.155>
- Attia, A., & Kern, M. (2011). Long-term resin bonding to zirconia ceramic with a new universal primer. *Journal of Prosthetic Dentistry*, 106(5), 319–327. [https://doi.org/10.1016/S0022-3913\(11\)60137-6](https://doi.org/10.1016/S0022-3913(11)60137-6)
- Attia, A., Lehmann, F., & Kern, M. (2011). Influence of surface conditioning and

- cleaning methods on resin bonding to zirconia ceramic. *Dental Materials*, 27(3), 207–213. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2010.10.004>
- Becher, P. F., & Swain, M. V. (1992). Grain-Size-Dependent Transformation Behavior in Polycrystalline Tetragonal Zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*, 75(3), 493–502. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb07832.x>
- Bielen, V., Inokoshi, M., Munck, J., Zhang, F., Vanmeensel, K., Minakuchi, S., ... Van Meerbeek, B. (2015). Bonding Effectiveness to Differently Sandblasted Dental Zirconia. *Journal of Adhesive Dentistry*, 17(3), 235–242. <https://doi.org/10.3290/j.jad.a34401>
- Blatz, M., Sadan, A., & Kern, M. (2003). Resin - ceramic bonding: A review of the literature. *J Prosthet Dent*, 89(3), 268–274. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2006.03.016>
- Bock, T., & Ozcan, M. (2015). Protocol for Removal of Clinically Relevant Contaminants from Glass Ceramic-based Restorations. *The Journal of Adhesive Dentistry*, 17, 576–77. <https://doi.org/10.3290/j.jad.a35336>
- Caravaca, C., Shi, L., Balvay, S., Rivory, P., Laurenceau, E., Chevolot, Y., ... Chevalier, J. (2016). Direct silanization of zirconia for increased biointegration. *Acta Biomaterialia*, 46, 323–335. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2016.09.034>
- Casucci, A., Monticelli, F., Goracci, C., Mazzitelli, C., Cantoro, A., Papacchini, F., & Ferrari, M. (2011). Effect of surface pre-treatments on the zirconia ceramic-resin cement microtensile bond strength. *Dental Materials*, 27(10), 1024–1030. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2011.07.002>
- Cavalcanti, A., Foxton, R., Watson, T., Oliveira, M., Giannini, M., & Marchi, G. (2009). Y-TZP Ceramics: Key Concepts for Clinical Application. *Operative Dentistry*, 34(3), 344–351. <https://doi.org/10.2341/08-79>
- Cavalcanti, A. N., Foxton, R. M., Watson, T. F., Oliveira, M. T., Giannini, M., & Marchi, G. M. (2009). Bond strength of resin cements to a zirconia ceramic with different surface treatments. *Operative Dentistry*, 34(3), 280–287. <https://doi.org/10.2341/08-80>

- Chen, C., Kleverlaan, C. J., & Feilzer, A. J. (2012). Effect of an experimental zirconia-silica coating technique on micro tensile bond strength of zirconia in different priming conditions. *Dental Materials*, 28(8), e127–e134. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2012.04.020>
- Chevalier, J., Gremillard, L., Virkar, A. V., & Clarke, D. R. (2009). The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: Lessons learned and future trends. *Journal of the American Ceramic Society*, 92(9), 1901–1920. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x>
- Chintapalli, R. K., Marro, F. G., Jimenez-Pique, E., & Anglada, M. (2013). Phase transformation and subsurface damage in 3Y-TZP after sandblasting. *Dental Materials*, 29(5), 566–572. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2013.03.005>
- Chuang, S. F., Kang, L. L., Liu, Y. C., Lin, J. C., Wang, C. C., Chen, H. M., & Tai, C. K. (2017). Effects of silane- and MDP-based primers application orders on zirconia–resin adhesion—A ToF-SIMS study. *Dental Materials*, 33(8), 923–933. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2017.04.027>
- Corazza, P. H., De Castro, H. L., Feitosa, S. A., Kimpara, E. T., & Della Bona, A. (2015). Influence of CAD-CAM diamond bur deterioration on surface roughness and maximum failure load of Y-TZP-based restorations. *American Journal of Dentistry*, 28, 95–99.
- De Souza, G., Hennig, D., Aggarwal, A., & Tam, L. E. (2014). The use of MDP-based materials for bonding to zirconia. *Journal of Prosthetic Dentistry*, 112(4), 895–902. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2014.01.016>
- Della Bona, A., Pecho, O. E., & Alessandretti, R. (2015). Zirconia as a dental biomaterial. *Materials*, 8(8), 4978–4991. <https://doi.org/10.3390/ma8084978>
- Demir, N., Subaşı, M. G., & Ozturk, A. N. (2012). Surface Roughness and Morphologic Changes of Zirconia Following Different Surface Treatments. *Photomedicine and Laser Surgery*, 30(6), 339–345. <https://doi.org/10.1089/pho.2011.3213>
- Denry, I., & Kelly, J. R. (2008). State of the art of zirconia for dental applications. *Dental Materials*, 24(3), 299–307. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2007.05.007>
- Derand, T., Molin, M., & Kvam, K. (2005). Bond strength of composite luting cement

- to zirconia ceramic surfaces. *Dental Materials*, 21(12), 1158–1162. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2005.02.005>
- El-Korashy, D. I., & El-Refai, D. A. (2014). Mechanical properties and bonding potential of partially stabilized zirconia treated with different chemomechanical treatments. *Journal of Adhesive Dentistry*, 16(4), 365–376. <https://doi.org/10.3290/j.jad.a32069>
- El Zohairy, A. A., De Gee, A. J., Mohsen, M. M., & Feilzer, A. J. (2003). Microtensile bond strength testing of luting cements to prefabricated CAD/CAM ceramic and composite blocks. *Dental Materials*, 19(7), 575–583. [https://doi.org/10.1016/S0109-5641\(02\)00107-0](https://doi.org/10.1016/S0109-5641(02)00107-0)
- Elsaka, S. E. (2014). Bond strength of novel CAD/CAM restorative materials to self-adhesive resin cement: the effect of surface treatments. *The Journal of Adhesive Dentistry*, 16(6), 531–40. <https://doi.org/10.3290/j.jad.a33198>
- Elsaka, S. E. (2016). Influence of Surface Treatments on the Bond Strength of Resin Cements to Monolithic Zirconia. *The Journal of Adhesive Dentistry*, 18(5), 387–396. <https://doi.org/10.3290/j.jad.a36517>
- Erdem, A., Akar, G., Erdem, A., & Kose, T. (2014). Effects of Different Surface Treatments on Bond Strength Between Resin Cements and Zirconia Ceramics. *Operative Dentistry*, 39(3), E118–E127. <https://doi.org/10.2341/12-420-L>
- Giordano, R., & McLaren, E. A. (2010). Ceramic Overview: Classification by Microstructure and Processing Methods. *Compendium of Continuing Education in Dentistry*, 31(9), 682–697.
- Gomes, A. L., Castillo-Oyague, R., Lynch, C. D., Montero, J., & Albaladejo, A. (2013). Influence of sandblasting granulometry and resin cement composition on microtensile bond strength to zirconia ceramic for dental prosthetic frameworks. *Journal of Dentistry*, 41, 31–41. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2012.09.013>
- Gracis, S., Thompson, V., Ferencz, J., Silva, N., & Bonfante, E. (2016). A New Classification System for All-Ceramic and Ceramic-like Restorative Materials. *The International Journal of Prosthodontics*, 28(3), 227–235. <https://doi.org/10.11607/ijp.4244>
- Griffin, J., Suh, B., Liang, C., & Brown, D. (2010). Surface treatments for zirconia

bonding: A clinical perspective. *Canadian Journal of Restorative Dentistry and Prosthodontics*, 3, 23–29.

Inokoshi, M., Kameyama, A., De Munck, J., Minakuchi, S., & Van Meerbeek, B. (2013). Durable bonding to mechanically and/or chemically pre-treated dental zirconia. *Journal of Dentistry*, 41(2), 170–179. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2012.10.017>

Inokoshi, M., Poitevin, A., De Munck, J., Minakuchi, S., & Van Meerbeek, B. (2014). Bonding effectiveness to different chemically pre-treated dental zirconia. *Clinical Oral Investigations*, 18(7), 1803–1812. <https://doi.org/10.1007/s00784-013-1152-7>

Jiang, T., Chen, C., & Lv, P. (2014). Selective infiltrated etching to surface treat zirconia using a modified glass agent. *Journal of Adhesive Dentistry*, 16(6), 553–557. <https://doi.org/10.3290/j.jad.a33195>

Karakoca, S., & Yilmaz, H. (2009). Influence of surface treatments on surface roughness, phase transformation, and biaxial flexural strength of Y-TZP ceramics. *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, 91(2), 930–937. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.31477>

Kelly, J. R., & Denry, I. (2008). Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview. *Dental Materials*, 24(3), 289–298. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2007.05.005>

Keul, C., Liebermann, a, Roos, M., Uhrenbacher, J., Stawarczyk, B., & Ing, D. (2013). The effect of ceramic primer on shear bond strength of resin composite cement to zirconia: A function of water storage and thermal cycling. *Journal of the American Dental Association*, 144(11), 1261–1271. <https://doi.org/10.14219/jada.archive.2013.0055>

Kheraif, A., Al, Jamaluddin, S., Elsharawy, M., & Divakar, D. D. (2017). Recent Trends in Surface Treatment Methods for Bonding Composite Cement to Zirconia: A Review. *The Journal of Adhesive Dentistry*, 19(1), 7–19. <https://doi.org/10.3290/j.jad.a37720>

Kim, J. H., Chae, S., Lee, Y., Han, G. J., & Cho, B. H. (2014). Comparison of shear test methods for evaluating the bond strength of resin cement to zirconia

- ceramic. *Acta Odontol Scand*, 72(8), 745–52.
<https://doi.org/10.3109/00016357.2014.903516>
- Kim, M.-J., Ahn, J.-S., Kim, J.-H., Kim, H.-Y., & Kim, W.-C. (2013). Effects of the sintering conditions of dental zirconia ceramics on the grain size and translucency. *The Journal of Advanced Prosthodontics*, 5(2), 161–6.
<https://doi.org/10.4047/jap.2013.5.2.161>
- Kitayama, S., Nikaido, T., Maruoka, R., Zhu, L., Ikeda, M., Watanabe, A., ... Tagami, J. (2009). Effect of an internal coating technique on tensile bond strengths of resin cements to zirconia ceramics. *Dental Materials Journal*, 28(4), 446–453. <https://doi.org/10.4012/dmj.28.446>
- Li, R. W. K., Chow, T. W., & Matinlinna, J. P. (2014). Ceramic dental biomaterials and CAD/CAM technology: State of the art. *Journal of Prosthodontic Research*, 58(4), 208–216. <https://doi.org/10.1016/j.jpor.2014.07.003>
- Liu, P.-R., & Essig, M. E. (2008). Panorama of dental CAD/CAM restorative systems. *Compendium of Continuing Education in Dentistry*, 29(8), 482, 484, 486—8 passim. Retrieved from <http://europepmc.org/abstract/MED/18935787>
- Lohbauer, U., Zipperle, M., Rischka, K., Petschelt, A., & Müller, F. A. (2008). Hydroxylation of dental zirconia surfaces: Characterization and bonding potential. *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, 87(2), 461–467. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.31126>
- Lopes, G. C., Spohr, A. M., & De Souza, G. M. (2016). Different Strategies to Bond Bis-GMA-based Resin Cement to Zirconia. *The Journal of Adhesive Dentistry*, 18(3), 1–8. <https://doi.org/10.3290/j.jad.a36137>
- Lughi, V., & Sergo, V. (2010). Low temperature degradation -aging- of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry. *Dental Materials*, 26(8), 807–820. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2010.04.006>
- Lung, C. Y. K., & Matinlinna, J. P. (2012). Aspects of silane coupling agents and surface conditioning in dentistry: An overview. *Dental Materials*, 28(5), 467–477. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2012.02.009>
- Luthra, R., & Kaur, P. (2016). An insight into current concepts and techniques in resin bonding to high strength ceramics. *Australian Dental Journal*, 61(2), 163–

173. <https://doi.org/10.1111/adj.12365>

- Lüthy, H., Loeffel, O., & Hammerle, C. H. F. (2006). Effect of thermocycling on bond strength of luting cements to zirconia ceramic. *Dental Materials*, 22(2), 195–200. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2005.04.016>
- Magne, P., Paranhos, M. P. G., & Burnett, L. H. (2010). New zirconia primer improves bond strength of resin-based cements. *Dental Materials*, 26(4), 345–352. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2009.12.005>
- Mahmoodi, N., Hooshmand, T., Heidari, S., & Khoshro, K. (2016). Effect of sandblasting, silica coating, and laser treatment on the microtensile bond strength of a dental zirconia ceramic to resin cements. *Lasers in Medical Science*, 31(2), 205–211. <https://doi.org/10.1007/s10103-015-1848-9>
- Matinlinna, J. P., Heikkinen, T., Özcan, M., Lassila, L. V. J., & Vallittu, P. K. (2006). Evaluation of resin adhesion to zirconia ceramic using some organosilanes. *Dental Materials*, 22(9), 824–831. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2005.11.035>
- McLaren, E. A., & Figueira, J. (2015). Updating Classifications of Ceramic Dental Materials. *Compendium of Continuing Education in Dentistry*, 36(6), 400–5.
- McLaren, E. A., & Whiteman, Y. Y. (2010). Ceramics Rationale for material selection. *Compendium of Continuing Education in Dentistry*, 31(9), 666–679.
- Minakuchi, S., Meerbeek, B. Van, Inokoshi, M., & De Munck, J. (2014). Meta-analysis of bonding effectiveness to zirconia ceramics. *Journal of Dental Research*, 93, 329–34. <https://doi.org/10.1177/0022034514524228>
- Miragaya, L., Maia, L. C., Sabrosa, C. E., de Goes, M. F., & da Silva, E. M. (2011). Evaluation of self-adhesive resin cement bond strength to yttria-stabilized zirconia ceramic (Y-TZP) using four surface treatments. *Journal of Adhesive Dentistry*, 13(5), 473–80. <https://doi.org/10.3290/j.jad.a19820>
- Miyazaki, T., Nakamura, T., Matsumura, H., Ban, S., & Kobayashi, T. (2013). Current status of zirconia restoration. *Journal of Prosthodontic Research*, 57(4), 236–261. <https://doi.org/10.1016/j.jpor.2013.09.001>
- Nagaoka, N., Yoshihara, K., Feitosa, V. P., Tamada, Y., Irie, M., Yoshida, Y., ... Hayakawa, S. (2017). Chemical interaction mechanism of 10-MDP with zirconia. *Scientific Reports*, 7, 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep45563>

- Ohkuma, K., Kazama, M., & Ogura, H. (2011). The grinding efficiency by diamond points developed for yttria partially stabilized zirconia. *Dental Materials Journal*, 30(4), 511–516. <https://doi.org/10.4012/dmj.2010-152>
- Osorio, R., Castillo-de Oyagüe, R., Monticelli, F., Osorio, E., & Toledano, M. (2012). Resistance to bond degradation between dual-cure resin cements and pre-treated sintered CAD-CAM dental ceramics. *Medicina Oral, Patologia Oral Y Cirugia Bucal*, 17(4). <https://doi.org/10.4317/medoral.17828>
- Otani, A., Amaral, M., May, L. G., Cesar, P. F., & Valandro, L. F. (2015). A critical evaluation of bond strength tests for the assessment of bonding to Y-TZP. *Dental Materials*, 31(6), 648–656. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.03.002>
- Oyagüe, R. C., Monticelli, F., Toledano, M., Osorio, E., Ferrari, M., & Osorio, R. (2009). Effect of water aging on microtensile bond strength of dual-cured resin cements to pre-treated sintered zirconium-oxide ceramics. *Dental Materials*, 25(3), 392–399. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2008.09.002>
- Ozcan, M., & Bernasconi, M. (2015). Adhesion to Zirconia Used for Dental Restorations: A Systematic Review and Meta-Analysis. *Journal of Adhesive Dentistry*, 17(1), 7–26. <https://doi.org/10.3290/j.jad.a33525>
- Ozcan, M., Nijhuis, H., & Valandro, L. F. (2008). Effect of various surface conditioning methods on the adhesion of dual-cure resin cement with MDP functional monomer to zirconia after thermal aging. *Dental Materials Journal*, 27(1), 99–104. <https://doi.org/10.4012/dmj.27.99>
- Özcan, M., & Vallittu, P. K. (2003). Effect of surface conditioning methods on the bond strength of luting cement to ceramics. *Dental Materials*, 19(8), 725–731. [https://doi.org/10.1016/S0109-5641\(03\)00019-8](https://doi.org/10.1016/S0109-5641(03)00019-8)
- Pagniano, R. P., Seghi, R. R., Rosenstiel, S. F., Wang, R., & Katsube, N. (2005). The effect of a layer of resin luting agent on the biaxial flexure strength of two all-ceramic systems. *Journal of Prosthetic Dentistry*, 93(5), 459–466. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2005.02.012>
- Papia, E., Larsson, C., Du Toit, M., & Von Steyern, P. V. (2014). Bonding between oxide ceramics and adhesive cement systems: A systematic review. *Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials*, 102(2), 395–413.

<https://doi.org/10.1002/jbm.b.33013>

- Paranhos, M., Burnett, L. J., & Magne, P. (2011). Effect Of Nd:YAG laser and CO2 laser treatment on the resin bond strength to zirconia ceramic. *Quintessence International*, 42(1), 79–89.
- Passos, S. P., May, L. G., Barca, D. C., Ozcan, M., Bottino, M. A., & Valandro, L. F. (2010). Adhesive quality of self-adhesive and conventional adhesive resin cement to Y-TZP ceramic before and after aging conditions. *Operative Dentistry*, 35(6), 689–696. <https://doi.org/10.2341/10-157-L>
- Perdigão, J., Fernandes, S., Pinto, A., & Oliveira, F. (2013). Effect of Artificial Aging and Surface Treatment on Bond Strengths to Dental Zirconia. *Operative Dentistry*, 38(2), 168–176. <https://doi.org/10.2341/11-489-L>
- Piconi, C., & Maccauro, G. (1999). Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*, 20, 1–25. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-055294-1.00017-9>
- Re, D., Augusti, D., Augusti, G., & Giovannetti, A. (2012). Early bond strength to low- pressure sandblasted zirconia: evaluation of a self-adhesive cement. *European Journal of Esthetic Dentistry*, 7, 164–175.
- Rinke, S., & Fischer, C. (2013). Range of indications for translucent zirconia modifications: clinical and technical aspects. *Quintessence International (Berlin, Germany : 1985)*, 44(8), 557–66. <https://doi.org/10.3290/j.qi.a29937>
- Román-Rodríguez, J. L., Fons-Font, A., Amigó-Borrás, V., Granell-Ruiz, M., Busquets-Mataix, D., Panadero, R. A., & Solá-Ruiz, M. F. (2013). Bond strength of selected composite resin-cements to zirconium-oxide ceramic. *Medicina Oral, Patologia Oral Y Cirugia Bucal*, 18(1), 115–123. <https://doi.org/10.4317/medoral.18243>
- Ruiz, L., & Readey, M. J. (1996). Effect of heat-treatment on grain size, phase assemblage, and mechanical properties of 3 mol% Y-TZP. *Journal of the American Ceramic Society*. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1996.tb08980.x>
- Seabra, B., Arantes-Oliveira, S., & Portugal, J. (2014). Influence of multimode universal adhesives and zirconia primer application techniques on zirconia repair. *Journal of Prosthetic Dentistry*, 112(2), 182–187. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2013.10.008>

- Shahmiri, R., Standard, O. C., Hart, J. N., & Sorrell, C. C. (2017). Optical properties of zirconia ceramics for esthetic dental restorations: A systematic review. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2017.07.009>
- Skovgaard, M., Almdal, K., & Van Lelieveld, A. (2011). Stabilization of metastable tetragonal zirconia nanocrystallites by surface modification. *Journal of Materials Science*, 46(6), 1824–1829. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5007-1>
- Song, J. Y., Park, S. W., Lee, K., Yun, K. D., & Lim, H. P. (2013). Fracture strength and microstructure of Y-TZP zirconia after different surface treatments. *Journal of Prosthetic Dentistry*, 110(4), 274–280. [https://doi.org/10.1016/S0022-3913\(13\)60376-5](https://doi.org/10.1016/S0022-3913(13)60376-5)
- Springate, S. D., & Winchester, L. J. (1991). An evaluation of zirconium oxide brackets: a preliminary laboratory and clinical report. *British Journal of Orthodontics*, 18(3), 203–209. <https://doi.org/10.1179/bjo.18.3.203>
- Subaşı, M. G., & Inan, Ö. (2014). Influence of surface treatments and resin cement selection on bonding to zirconia. *Lasers in Medical Science*, 29(1), 19–27. <https://doi.org/10.1007/s10103-012-1221-1>
- Sulaiman, T. A., Abdulmajeed, A. A., Donovan, T. A., Vallittu, P. K., Narhi, T. O., & Lassila, L. V. (2015a). The effect of staining and vacuum sintering on optical and mechanical properties of partially and fully stabilized monolithic zirconia. *Dental Materials Journal*, 34(5), 605–610. <https://doi.org/10.4012/dmj.2015-054>
- Sulaiman, T. A., Abdulmajeed, A. A., Donovan, T. E., Ritter, A. V., Vallittu, P. K., Närhi, T. O., & Lassila, L. V. (2015b). Optical properties and light irradiance of monolithic zirconia at variable thicknesses. *Dental Materials*, 31(10), 1180–1187. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.06.016>
- Thompson, J. Y., Stoner, B. R., Piascik, J. R., & Smith, R. (2011). Adhesion/cementation to zirconia and other non-silicate ceramics: Where are we now? *Dental Materials*, 27(1), 71–82. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2010.10.022>
- Tzanakakis, E. G. C., Tzoutzas, I. G., & Koidis, P. T. (2015). Is there a potential for durable adhesion to zirconia restorations? A systematic review. *Journal of*

Prosthetic Dentistry, 115(1), 9–19.
<https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2015.09.008>

Ural, Ç., Kalyoncuoğlu, E., & Balkaya, V. (2012). The effect of different power outputs of carbon dioxide laser on bonding between zirconia ceramic surface and resin cement. *Acta Odontologica Scandinavica*, 70(6), 541–546.
<https://doi.org/10.3109/00016357.2011.600718>

Ural, Ç., Külünk, T., Külünk, Ş., Kurt, M., & Baba, S. (2011). Determination of Resin Bond Strength to Zirconia Ceramic Surface Using Different Primers. *Acta Odontologica Scandinavica*, 69(1), 48–53.
<https://doi.org/10.3109/00016357.2010.517558>

Usumez, A., Hamdemirci, N., Koroglu, B. Y., Simsek, I., Parlar, O., & Sari, T. (2013). Bond strength of resin cement to zirconia ceramic with different surface treatments. *Lasers in Medical Science*, 28(1), 259–266.
<https://doi.org/10.1007/s10103-012-1136-x>

Wenyong, D., Houcai, Y., Chen, C., Haifeng, X., & Feimin, Z. (2013). Effect of hot chemical etching on bond strength of zirconia to resin, 31(6), 2–6.

Wolfart, M., Lehmann, F., Wolfart, S., & Kern, M. (2007). Durability of the resin bond strength to zirconia ceramic after using different surface conditioning methods. *Dental Materials*, 23(1), 45–50.
<https://doi.org/10.1016/j.dental.2005.11.040>

Xie, H., Chen, C., Dai, W., Chen, G., & Zhang, F. (2013). In vitro short-term bonding performance of zirconia treated with hot acid etching and primer conditioning etching and primer conditioning. *Dental Materials Journal*, 32(6), 928–938.
<https://doi.org/10.4012/dmj.2013-010>

Xie, H., Li, Q., Zhang, F., Lu, Y., Tay, F. R., Qian, M., & Chen, C. (2016). Comparison of resin bonding improvements to zirconia between one-bottle universal adhesives and tribochemical silica coating, which is better? *Dental Materials*, 32(3), 403–411. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.12.014>

Yi, Y.-A., Ahn, J.-S., Park, Y.-J., Jun, S.-H., Lee, I.-B., Cho, B.-H., ... Seo, D.-G. (2015). The Effect of Sandblasting and Different Primers on Shear Bond Strength Between Yttria-tetragonal Zirconia Polycrystal Ceramic and a Self-

adhesive Resin Cement. *Operative Dentistry*, 40(1), 63–71.
<https://doi.org/10.2341/13-149-L>

Zakir, M., Ashraf, U., Tian, T., Han, A., Qiao, W., Jin, X., ... Matinlinna, J. P. (2016). The Role of Silane Coupling Agents and Universal Primers in Durable Adhesion to Dental Restorative Materials - a Review. *Current Oral Health Reports*, 3, 244–253. <https://doi.org/10.1007/s40496-016-0108-9>

Zhao, L., Jian, Y. T., Wang, X. D., & Zhao, K. (2016). Bond strength of primer/cement systems to zirconia subjected to artificial aging. *Journal of Prosthetic Dentistry*, 116(5), 790–796.
<https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2016.03.020>